

## COATING COMPOSITION AND COATED ARTICLE

**Publication number:** WO9518188

**Publication date:** 1995-07-06

**Inventor:** YAMAGUCHI SEITARO (JP); OGITA KOICHIRO (JP); TOMIHASHI NOBUYUKI (JP)

**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); YAMAGUCHI SEITARO (JP); OGITA KOICHIRO (JP); TOMIHASHI NOBUYUKI (JP)

**Classification:**

- International: C09D5/00; C09D7/06; C09D5/00; C09D7/06; (IPC1-7): C09D5/00

- European: C09D5/00; C09D7/06

**Application number:** WO1994JP02234 19941226

**Priority number(s):** JP19930338506 19931228; JP19940167044 19940719

**Also published as:**

EP0700975 (A1)

US5919851 (A1)

EP0700975 (A4)

CN1118607 (A)

EP0700975 (B1)

[more >>](#)

**Cited documents:**

JP57014986B

JP1197533

JP1289896

JP62275174

JP57049676

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

### Abstract of WO9518188

A coating composition containing a coating modifier comprising 0.01-3.0 parts by weight of a polyfluorinated carbon-chain compound and 0.01-3.0 parts by weight of a silicone oil per 100 parts by weight of a film-forming component and being capable of forming a coating film excellent in both water- and oil-repellency and stainproofness; and a coated article excellent in water- and oil-repellency and stainproofness.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCT

世界知的所有權機關

國際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C09D 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO95/18188
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/02234		(43) 国際公開日 1995年7月6日(06.07.95)
(22) 国際出願日 1994年12月26日(26.12.94)		
(30) 優先権データ 特願平5/338506 1993年12月28日(28.12.93) JP 特願平6/167044 1994年07月19日(19.07.94) JP		(74) 代理人 弁理士 朝比奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山口誠太郎(YAMAGUCHI, Seitaro)[JP/JP] 荻田耕一郎(OGITA, Koichiro)[JP/JP] 富橋信行(TOMIHASHI, Nobuyuki)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : COATING COMPOSITION AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称 塗料組成物および塗装物

(57) Abstract

A coating composition containing a coating modifier comprising 0.01-3.0 parts by weight of a polyfluorinated carbon-chain compound and 0.01-3.0 parts by weight of a silicone oil per 100 parts by weight of a film-forming component and being capable of forming a coating film excellent in both water- and oil-repellency and stainproofness; and a coated article excellent in water- and oil-repellency and stainproofness.

(2)

の相溶性が悪いため塗装時にハジキを起こし易く、平滑な塗膜をうることは困難である。また、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂を主体とし、メラミン樹脂またはイソシアネート系硬化剤で架橋した塗膜のはあい、架橋密度を高めて塗膜硬度を上げると防汚性がよくなることが知られているが、撥水撥油性はよくない。

特公昭60-21686号公報には、溶剤可溶性の水酸基含有含フッ素共重合体からなる塗料組成物の開示がある。しかし、これらの水酸基含有含フッ素共重合体はフッ素原子の含有量が低いため撥油性と防汚性がわるい。また、特開昭63-199211号公報には溶剤可溶性の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体とパーフルオロアルキル基含有アルコールまたはフルオロシリコーン化合物からなる塗料組成物が提案されているが、塗膜表面の撥油性は発現するものの、後述する赤マジックインキ耐汚染性試験において赤マジックインキの乾燥後、油滴の痕跡が残存し、完全に拭き取ることができないという問題がある。

本発明の目的は撥水撥油性と防汚性が共に優れた塗膜を形成しうる塗料組成物および塗装物を提供することにある。

### 発明の開示

本発明者らは前記目的を達成するため検討を重ねた結果、塗膜改質剤として、多フッ素化炭素鎖含有化合物とシリコーンオイルを塗料に添加すると撥水撥油性と防汚性が共に優れた塗膜を形成しうる塗料組成物がえられるを見出し、本発明に到達した。

(3)

すなわち、本発明は塗膜形成成分100部（重量部、以下同様）あたり、塗膜改質剤として、0.01～3.0部の多フッ素化炭素鎖含有化合物と0.01～3.0部のシリコーンオイルを含有してなる塗料組成物に関する。また、本発明は前記塗料組成物を塗装した塗装物に関する。

### 発明を実施するための最良の形態

塗膜改質剤の1つとして用いられる多フッ素化炭素鎖含有化合物は重合体であっても非重合体であってもよく、具体的には（1）フッ素系界面活性剤、（2）フッ素系オイル、（3）パーフルオロアルキル基を有する重合体、（4）フルオロシリコーンオイルなどを例示することができる。

（1）フッ素系界面活性剤はパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキレン基を含有する界面活性剤であり、つぎに示す①陰イオン性フッ素系界面活性剤、②陽イオン性フッ素系界面活性剤、③両性フッ素系界面活性剤および④非イオン性フッ素系界面活性剤に分類することができるが、これらに限定されるものではない。

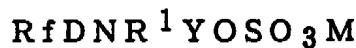
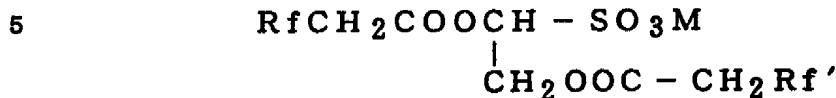
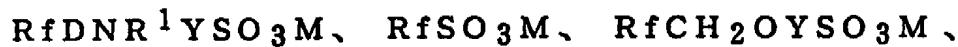
#### ① 陰イオン性フッ素系界面活性剤

##### i) -COOM型

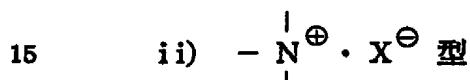
20 R<sub>f</sub>COOM、 R<sub>f</sub>YCOOM、 R<sub>f</sub>DNYCOOM、



(4)

ii) - OSO<sub>3</sub>M型iii) - SO<sub>3</sub>M型

(式中、RfおよびRf'はそれぞれアルキル基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換したフルオロアルキル基、Dは-CO-、-SO<sub>2</sub>-または-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-  
 10 (ただし、zは1~10の整数)、YはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキレン基、Mは水素原子、NH<sub>4</sub>、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、R<sup>1</sup>は水素原子または低級アルキル基を表わす)  
 ②陽イオン性フッ素系界面活性剤

i) - NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>·HX型

(式中、Rf、D、R<sup>1</sup>およびYは前述と同じ、R<sup>2</sup>はR<sup>1</sup>と同じ、R<sup>3</sup>はC<sub>2</sub>~C<sub>3</sub>アルキレン基、HXは酸、およびX  
 20 はハロゲンまたは酸根を表わす)

(5)

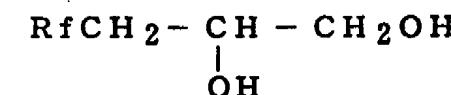
## ③ 両性フッ素系界面活性剤



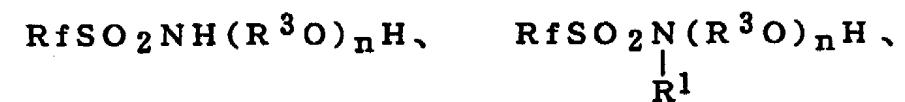
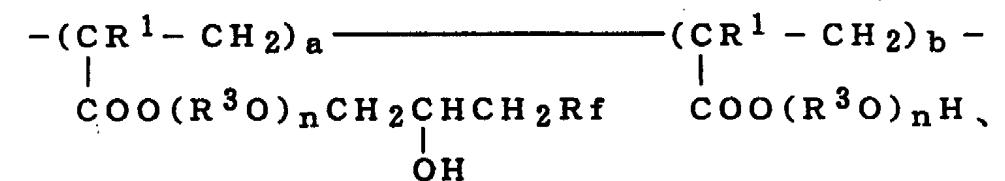
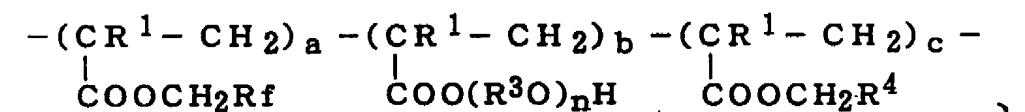
(式中、Rf、D、R<sup>1</sup>およびYは前述と同じ、Y'はC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレン基を表わす)

## 5 ④ 非イオン性フッ素系界面活性剤

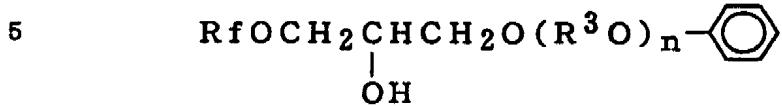
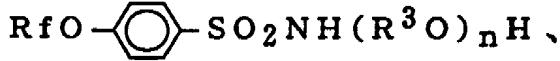
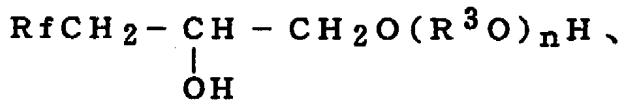
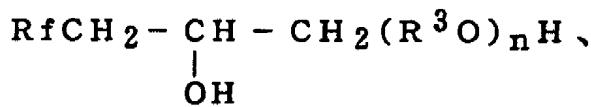
## i) -OH型



## 10 ii) -O-型



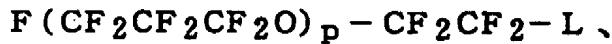
( 6 )



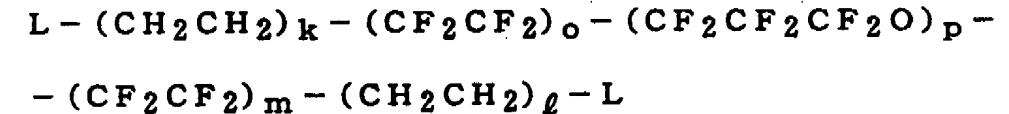
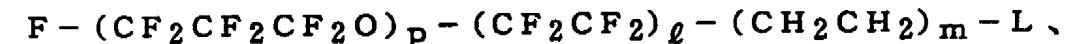
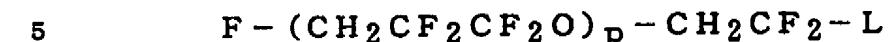
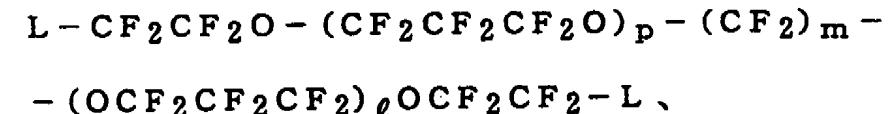
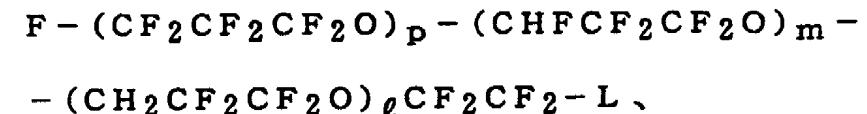
(式中、Rf、D、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>およびYは前述と同じ、R<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>アルキル基、nは1～30の整数、a、b、cはそれぞれ1～100の整数を表わす)

市販品としてダイキン工業(株)製ユニダインDS-101、  
10 DS-202、DS-301、DS-406などがある。

(2) フッ素系オイルとしては、バーフルオロポリエーテルやクロロトリフルオロエチレンの重合体、その他特定のフッ素化炭化水素化合物などがあげられる。つきの一般式で示される化合物が例示できるが、これらに限定されるものではない。

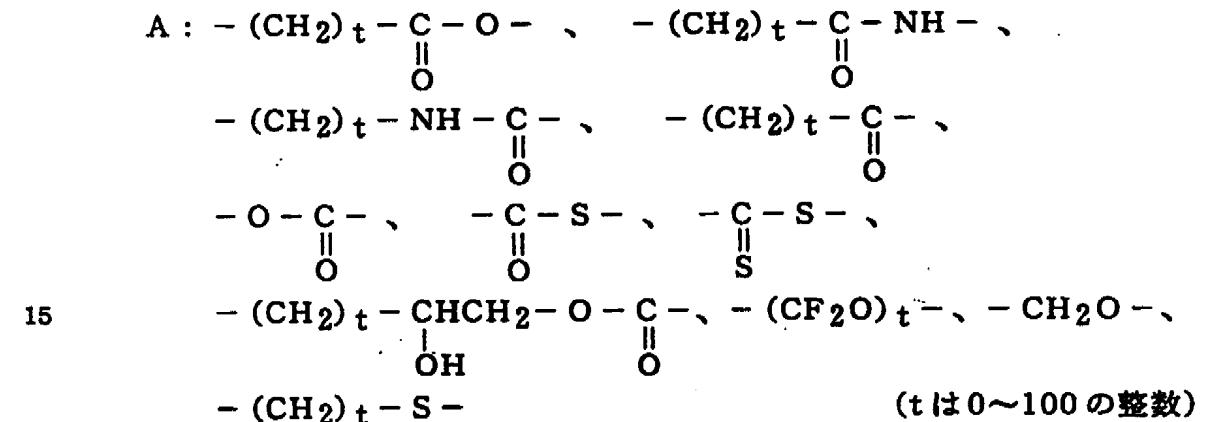


(7)



10      (k,  $\ell$ , m, o, p は 0 ~ 200 の整数、 p' は 1 ~ 20 の整数)

(L = (A)<sub>q</sub> - (B)<sub>r</sub> - (C)<sub>s</sub>      (q, r, s は 0 または 1))

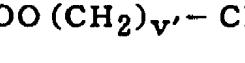
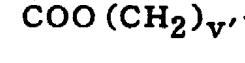


( 8 )

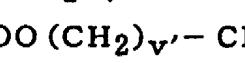
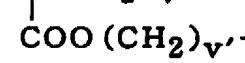
B :  $-\text{(CH}_2\text{)}_v\text{-O-}$ 、 $-\text{(CH}_2\text{)}_v-$ 、 $-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v-$ 、

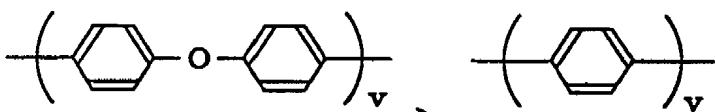
$-\text{(CH}_2\text{CF}_2)_v-$ 、 $-\text{(CHCH}_2\text{O})_v-$ 、  


$-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v-$  $\text{(CHCH}_2\text{O})_w-$ 、  


$-\text{(CRCH}_2)_v-$   $-\text{(CRCH}_2)_v-$   
  


5 (Rは水素原子またはメチル基)、

$-\text{(CFCH}_2)_v-$   $-\text{(CFCH}_2)_v-$   
  




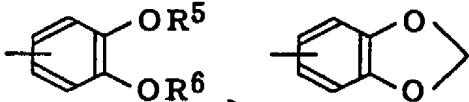
(v',v,wは1~100の整数)

C :  $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、

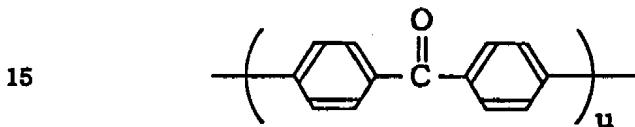
10  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、

$-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{POOH}$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{CHR}^5\text{R}^6$ 、

$-\text{(CH}_2)_d\text{-CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{(CF}_2\text{CF}_2)_u\text{-H}$ 、



(R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>はフェニル、シクロヘキシルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル基)、



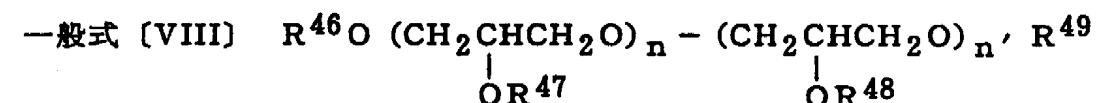
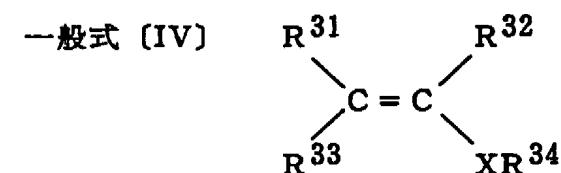
(u,dは1~10の整数))

市販品としてダイキン工業(株)製デムナムS-20や  
ダイフロイル#20などがある。

その他の特定のフッ素化炭化水素化合物としては、以

(9)

下の一般式 [IV] ~ [VIII] で表わされるフッ素化炭化水素化合物があげられる。なお、以下の説明における各一般式 [IV] ~ [XXVII] 中の置換基の種類および数値を示す記号については後の各式の説明項目において説明するが、一般式 [IV] ~ [XXVII] における記号はその一般式のみについて有効なものである。



以下、化合物の構造および製造方法について各一般式ごとに説明する。

#### 一般式 [IV] で表わされる化合物

一般式 [IV] 中の  $R^{31}$ 、 $R^{32}$  および  $R^{33}$  は、フッ素原子を、または部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 10、さらに好ましくは 1 ~ 5 の直鎖のもしくは分岐のアルキル基もしくはアルケニル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよい）を示す。

( 10 )

ここで「部分的にもしくは完全にフッ素化された」とは、アルキル基もしくはアルケニル基の水素の一部もしくは全てがフッ素原子で置換された構造の置換基を意味し、「部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよい」とは、部分的にフッ素化されたアルキル基もしくはアルケニル基の残りの水素原子の一部もしくは全てがフッ素以外のハロゲンで置換された構造の置換基も包含されることを意味する。

R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>およびR<sup>33</sup>に相当する置換基としては、たとえば、飽和構造を有する直鎖のもしくは分岐のフルオロアルキル基、不飽和構造を有する直鎖のもしくは分岐のフルオロアルケニル基等があげられる。

一般式 [IV] で表わされる化合物（以下、化合物 [IV] のように表記するばあいもある）の中でも、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>およびR<sup>33</sup>に相当する置換基として、フッ素原子数／炭素原子数の比が0.6以上、好ましくは1以上、特に好ましくは1.5以上のフルオロアルキル基およびフルオロアルケニル基を有する化合物が、特に冷凍機油および磁気記録媒体用潤滑油として好適であり、汎用の有機液体に可溶なため塗料改質剤として有用である。

R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>およびR<sup>33</sup>に相当する置換基の具体例を以下に示す。これらは、工業的に製造する際の原料の入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

25 F -

C F<sub>3</sub> (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (ただし、n = 0 ~ 2 の整数)

(C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C F (C F<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- (ただし、m = 0 ~ 2 の整数)

一般式 [IV] 中の R<sup>34</sup>は、炭素数 1 ~ 30、好ましくは

( 11 )

5 ~ 25、特に好ましくは 10 ~ 20 の直鎖のもしくは分岐のアルキル基もしくはアルケニル基（部分的にハロゲンで置換されていてもよい）を、または炭素数 2 ~ 500、好ましくは 10 ~ 300、特に好ましくは 20 ~ 200 のポリエーテル基（部分的にハロゲンで置換されていてもよい）を示す。

ここで「部分的にハロゲンで置換されていてもよい」とは、アルキル基もしくはアルケニル基、またはポリエーテル基の水素原子の一部がハロゲンで置換された構造の置換基も包含されることを意味する。

また、R<sup>34</sup>が示す置換基には、アルキル基もしくはアルケニル基、またはポリエーテル基の水素原子の一部が、ハロゲン以外の置換基で置換された構造の置換基も含まれる。ここで、ハロゲン以外の置換基としては、水酸基、チオール基、アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、アミノ基、チオカルバメート基、アミド基、イミド基、ホスフィン基、亜リン酸エステル基などがあげられる。

したがって、R<sup>34</sup>に相当する置換基として、ポリエーテル基（ポリアルキレングリコール基）を形成するために使用する原料（前駆体）としては、末端が各種アルコキシ基で変性されたポリアルキレングリコールを使用することもできる。このばあいに、原料として使用するポリアルキレングリコールとしては、40 °Cにおける動粘度が 1 ~ 500 cst、好ましくは 3 ~ 350 cst、さらに好ましくは 5 ~ 200 cst の範囲にあるものが好適である。

( 12 )

$R^{34}$ に相当する置換基の具体例を以下に示す。これらは、工業的に製造する際の原料の入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

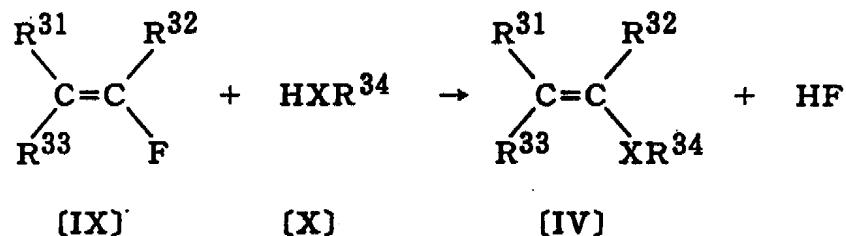
	$C_nH_{2n+1}-$	(ただし、 $n = 10 \sim 30$ の整数)
5	$C_mH_{2m-1}-$	(ただし、 $m = 10 \sim 30$ の整数)
	$C_hH_{2h-3}-$	(ただし、 $h = 10 \sim 30$ の整数)
	$CH_3(OCH_2CH_2)_i-$	(ただし、 $i = 1 \sim 100$ の整数)
	$CH_3(OCH_2\begin{matrix} CH \\   \\ CH_3 \end{matrix})_k-$	(ただし、 $k = 1 \sim 100$ の整数)
10	$CH_3(OCH_2\begin{matrix} CH \\   \\ CH_2CH_3 \end{matrix})_j-$	(ただし、 $j = 1 \sim 100$ の整数)

一般式 [IV] 中の X は、酸素原子、または硫黄原子を示す。

#### 化合物 [IV] の製造方法

化合物 [IV] は、さまざまな方法で合成することができます。  
15 代表的な合成方法としては、下記反応式 [A] で表わされる反応により合成する方法がある。

#### 反応式 [A]



20 反応式 [A] 中の  $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  および X は、それぞれ一般式 [IV] 中のものに相当し、それらと同様

( 13 )

に定義される。

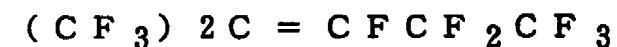
原料化合物 [IX] は、目的化合物 [IV] の R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup> および R<sup>33</sup> に相当する置換基の組合せにより選択されうるものであり、その具体例を以下に示す。これらは、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。



[ヘキサフルオロプロパン]



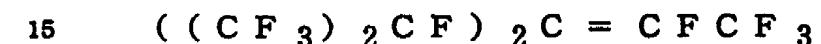
10 [ヘキサフルオロプロパン二量体、D - 1]



[ヘキサフルオロプロパン二量体、D - 2]



[ヘキサフルオロプロパン三量体、T - 1]



[ヘキサフルオロプロパン三量体、T - 2]

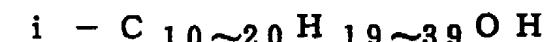
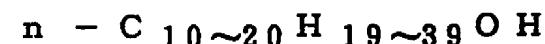
原料化合物 [X] は、目的化合物 [IV] の R<sup>34</sup> および X に相当する置換基の組合せにより選択されうるものであり、その具体例を以下に示す。これらは、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

直鎖のもしくは分岐の高級アルコール



(ただし、特定の一種のものの純品も、炭素数が異なるものの混合物も包含する)

直鎖のもしくは分岐の高級アルケニルアルコール



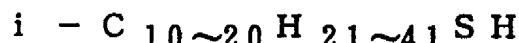
( 14 )



(ただし、特定の一種のものの純品も、炭素数が異なるものの混合物も包含する)

5 ヤシアルキルアルコール

直鎖のもしくは分岐の高級チオール



(ただし、特定の一種のものの純品も、炭素数が異なる

10 ものの混合物も包含する)

(末端変性) ポリエチレングリコール

(末端変性) ポリプロピレングリコール

(末端変性) ポリブチレングリコール

該反応は、溶媒中で、または溶媒を使用することなく  
15 行なわせることができる。別途溶媒を用いるばあいの溶  
媒の使用量は、容量で、原料化合物 [IX] および原料化  
合物 [X] の合計量に対して 0.1 ~ 100 倍容量、好まし  
くは 0.5 ~ 10 倍容量、さらに好ましくは 1 ~ 5 倍容量と  
するのがよい。使用可能な溶媒としては、たとえば、非  
20 プロトン性の極性溶媒があり、具体例としては、メチル  
エチルケトン、アセトン、DMF、DMSO、NMP、スル  
ホラン、ジグライム、トリグライム、エーテル、THF、  
クロロホルム、ジクロロメタンなどがあげられる。

該反応には、触媒として、または該反応において HF が  
25 副生するばあいにはその補足剤として、塩基性触媒を用  
いることができる。このばあい、塩基性触媒は、原料化  
合物 [IX] および [X] のいずれかに対して 0.001 ~ 10  
当量、好ましくは 0.01 ~ 5 当量、さらに好ましくは 0.1

( 15 )

～2当量用いるのがよい。塩基性触媒の具体例としては、KOH、NaOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などの無機塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの有機塩基などがあげられる。

5 該反応の反応温度は、-10～200°C、好ましくは0～150°C、特に好ましくは0～100°Cとするのがよく、このばあい、反応圧力0～50kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0～20kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは0～10kg/cm<sup>2</sup>Gで実施することができる。反応時間は、30分～100時間、  
10 好ましくは2～50時間とするのがよい。

該反応における原料化合物〔IX〕と原料化合物〔X〕との使用割合、すなわち〔IX〕/〔X〕当量比は、0.01～20、好ましくは0.5～10、さらに好ましくは0.5～3とするのがよい。

15 該反応は、原料として用いる各化合物を一括仕込みすることでも可能であり、原料化合物の一方を、他方の原料化合物中に、滴下する、または吹き込むことによっても可能である。

反応後の処理方法、即ち、反応液から化合物〔IV〕を回収する方法については、特に限定はなく、通常の方法によって精製することができる。たとえば、反応液を大量の水にクエンチし、水に相溶しない溶剤(CFC113(以後S-3と略す)、ジクロロメタン、クロロホルムなど)で抽出し、酸、アルカリ、飽和食塩水などで洗浄した後、無水硫酸ソーダ、または無水硫酸マグネシウムなどで乾燥し、濾過後、濾液から溶剤を減圧下に留去することにより化合物〔IV〕を回収することができる。必要に応じてさらに減圧蒸留、カラムクロマトなどで精製すること

( 16 )

も可能である。

### 一般式 [V] で表される化合物

一般式 [V] 中の d は 1 または 2 である。

一般式 [V] 中の R<sup>35</sup> は、部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 50、好ましくは 1 ~ 35、さらに好ましくは 2 ~ 26 の直鎖のもしくは分岐のアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、また、構造中に 1 ~ 3 個の OH 基を有していてもよい）を、または部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数 2 ~ 700、好ましくは 3 ~ 800、さらに好ましくは 5 ~ 150 のフルオロポリエーテル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、構造中に 1 ~ 3 個の不飽和結合を含んでいてもよく、また、側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい）を示す。

ここで「部分的にもしくは完全にフッ素化された」とは、アルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基の水素の一部もしくは全てがフッ素原子で置換された構造の置換基、および、分子中に少なくとも 1 個のフッ素原子を含有するフルオロポリエーテル基を意味し、「部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく」および「構造中に 1 ~ 3 個の OH 基を有していてもよい」とは、部分的にフッ素化されたアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基の残りの水素の一部もしくは全てがフッ素以外のハロゲンでもしくは 1 ~ 3 個が OH 基で置換された構造の置換基、および、分子中にフッ素以外のハロゲン原子を含有するフルオロポリエーテル基も包含されることを意味する。ここでまた「構造中に 1 ~

( 17 )

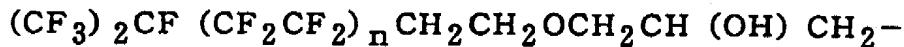
3 個の不飽和結合を含んでいてもよく」とは、飽和した（炭素－炭素二重結合および三重結合を有しない）フルオロポリエーテル基だけではなく、不飽和のフルオロポリエーテル基であっても構造中の炭素－炭素二重結合および三重結合の合計が 1 置換基あたり 1～3 個のフルオロポリエーテル基については包含されることを意味する。ここでさらに「側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい」とは、エーテル結合が主鎖にあるフルオロポリエーテル基だけではなく、エーテル結合が側鎖にあるフルオロポリエーテル基も包含されることを意味する。

R<sup>35</sup>に相当する置換基としては、たとえば、飽和構造を有する直鎖のもしくは分岐のフルオロアルキル基もしくは水酸化フルオロアルキル基、不飽和構造を有する直鎖のもしくは分岐のフルオロアルケニル基もしくは水酸化フルオロアルケニル基などがあげられる。

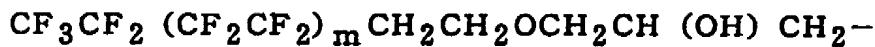
化合物 [V] の中でも、R<sup>35</sup>に相当する置換基として、フッ素原子数／炭素原子数の比が 0.6 以上、好ましくは 1 以上、特に好ましくは 1.5 以上のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルコキシアルキル基もしくはフルオロポリエーテル基を有する化合物が、特に冷凍機油および磁気記録媒体用潤滑油として好適であり、汎用の有機液体に可溶なため塗料改質剤として有用である。

R<sup>35</sup>に相当する置換基の具体例を以下に示す。これらは、工業的に製造する際の原料の入手が容易である点でこのましいが、本発明を限定するものではない。

( 18 )



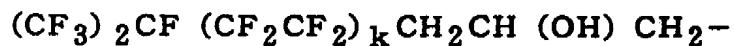
(ただし、 $n = 0 \sim 10$  の整数)



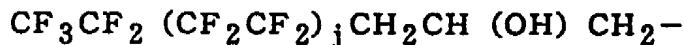
(ただし、 $m = 0 \sim 10$  の整数)



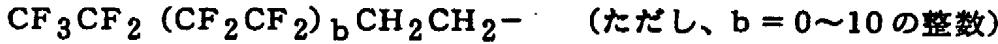
(ただし、 $i = 0 \sim 10$  の整数)



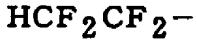
(ただし、 $k = 1 \sim 10$  の整数)



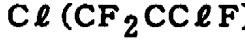
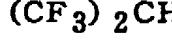
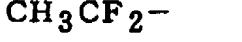
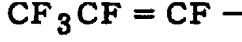
(ただし、 $j = 1 \sim 10$  の整数)



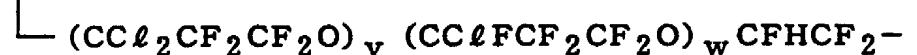
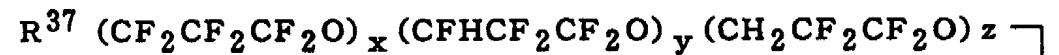
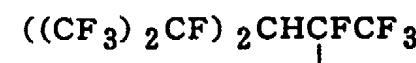
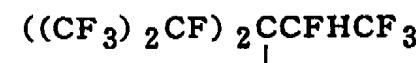
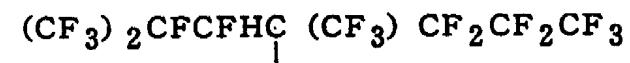
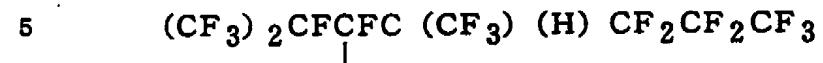
(ただし、 $c = 0 \sim 10$  の整数)



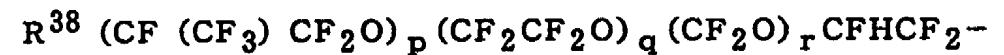
## 15                  HCC $\ell$ FCF<sub>2</sub><sup>-</sup>



( 19 )



- 10 (ただし、x、y、z、v および w は、同時に全部が 0 とはならない 0 ~ 100 の整数。R<sup>37</sup>は、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい）を示す。)



- 15 (ただし、p、q および r は、同時に全部が 0 とはならない 0 ~ 100 の整数。R<sup>38</sup>は、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい）を示す。)

R<sup>35</sup>に相当するフルオロポリエーテル基は、対応するバ-

( 20 )

フルオロポリエーテル、完全にはフッ素化されていないフルオロポリエーテルもしくは部分的に他のハロゲンで置換されたハロゲン化フルオロポリエーテルなどを主鎖構造にもつフルオロポリエーテルを原料（前駆体）として用いることにより形成させることができる。原料として用いることができるフルオロポリエーテルの具体例（製造元と商品名）を以下に示す。これらは市販品であり、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

10 ダイキン工業（株） 製品デムナム

デュポン社 製品 クライトックス

モンテフルオス社 製品 フォンブリン Y

モンテフルオス社 製品 フォンブリン Z

モンテフルオス社 製品 フォンブリン K

15 NKLクリューバー社 製品 バリエルタ

原料として使用するフルオロポリエーテルとしては、フッ素原子数／炭素原子数の比が0.6以上、好ましくは1以上、特に好ましくは1.5以上のフルオロポリエーテルが好適である。

20 一般式〔V〕中のdが1のとき、R<sup>36</sup>は、一官能基を示し、具体的には、部分的にハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～30、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～5の直鎖のもしくは分岐のアルキル基もしくはアルケニル基を、または部分的にハロゲンで置換されていてもよい炭素数2～500、好ましくは10～300、さらに好ましくは20～200のポリエーテル基を示す。

R<sup>36</sup>に相当する置換基には、ハロゲン以外の置換基で置換された構造の置換基も包含される。ハロゲン以外の置

(21)

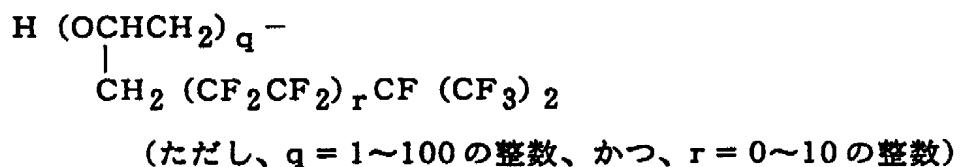
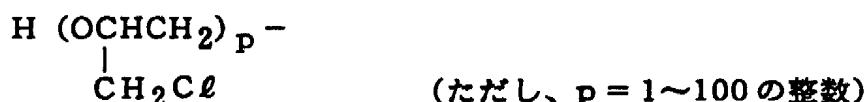
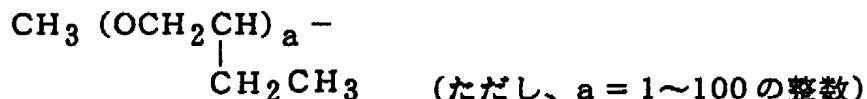
換基としては、水酸基、チオール基、アルコキシ基、二トリル基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、アミノ基、チオカルバメート基、アミド基、イミド基、ホスフィン基、亜リン酸エステル基などがあげられる。

一般式 [V] 中の d が 1 のとき、R<sup>36</sup>に相当する置換基として、ポリエーテル基（ポリアルキレングリコール基）を形成するために使用する原料（前駆体）としては、末端が各種アルコキシ基で変性されたポリアルキレングリコールを使用することもできる。このばかりに、原料として使用するポリアルキレングリコールとしては、40 °C における動粘度が 1 ~ 500 cst、好ましくは 3 ~ 350 cst、さらに好ましくは 5 ~ 200 cst の範囲にあるものが好適である。

R<sup>35</sup>に相当する一官能基の具体例を以下に示す。これらは、工業的に製造する際の原料の入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

- $C_nH_{2n+1}-$  (ただし、n = 10~30 の整数)
- $C_mH_{2m-1}-$  (ただし、m = 10~30 の整数)
- $C_hH_{2h-3}-$  (ただし、h = 10~30 の整数)
- $C\ell C_iH_{2i}-$  (ただし、i = 1~10 の整数)
- $C\ell(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8-$
- $CH_3(OCH_2CH_2)_k-$  (ただし、k = 1~100 の整数)
- $CH_3(OCH_2\underset{CH_3}{CH})_j-$  (ただし、j = 1~100 の整数)

( 22 )



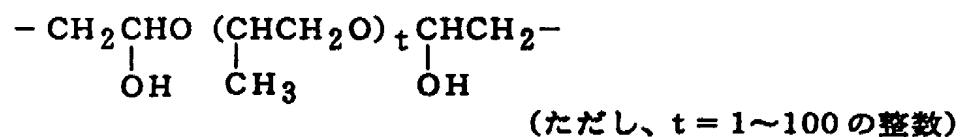
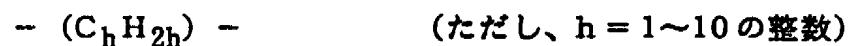
一般式〔V〕中のdが2のとき、R<sup>36</sup>は二官能基を示し、  
具体的には、炭素数1～10の直鎖のもしくは分岐の二官  
能アルキル基もしくは二官能アルケニル基、または炭素  
数2～500、好ましくは10～300、さらに好ましくは20  
～200の二官能ポリエーテル基を示し、R<sup>36</sup>に相当する  
置換基には、これらの二官能基の水素の一部がハロゲン  
で置換された構造の二官能基も包含され、また、ハロゲン  
以外の置換基で置換された構造の二官能基も包含され  
る。ハロゲン以外の置換基としては、水酸基、チオール  
基、アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、エーテル基、  
チオエーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニ  
ル基、スルフィニル基、カルボキシル基、カルボキシレー  
ト基、アミノ基、チオカルバメート基、アミド基、イミ  
ド基、ホスフィン基、亜リン酸エ斯特ル基などがあげら  
れる。

一般式〔V〕中のdが2のとき、R<sup>36</sup>に相当する置換基として、二官能ポリエーテル基（二官能ポリアルキレン

(23)

グリコール基)を形成するために使用する原料(前駆体)としては、末端が各種アルコキシ基で変性されたポリアルキレングリコールを使用することもできる。このばかりに、原料として使用するポリアルキレングリコールとしては、40°Cにおける動粘度が1~500cst、好ましくは3~350cst、さらに好ましくは5~200cstの範囲にあるものが好適である。

R<sup>36</sup>に相当する二官能基の具体例を以下に示す。これらは、工業的に製造する際の原料の入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。



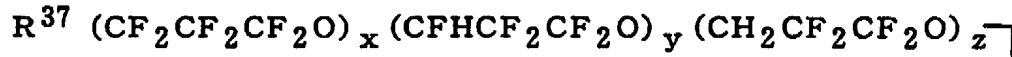
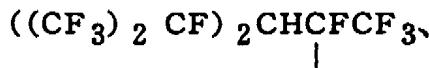
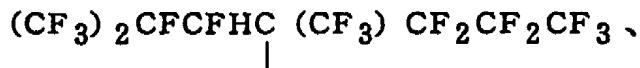
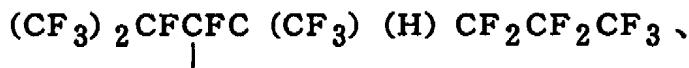
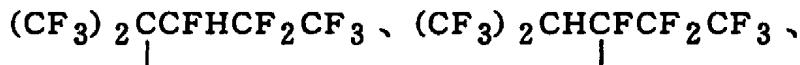
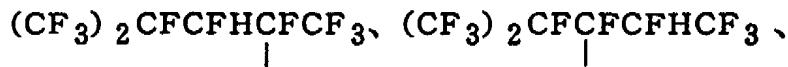
### 化合物〔V〕の製造方法

化合物〔V〕は、さまざまな方法で合成することができる。

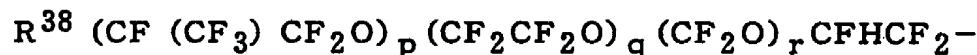
たとえば、一般式〔V〕中のR<sup>35</sup>が以下の置換基のいずれかに該当し：

HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、HCC=FCF<sub>2</sub>-、HCF<sub>2</sub>CC=F-、CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>-、  
 20 CF<sub>3</sub>CF=CF-、CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCF<sub>2</sub>-、  
 HOC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、C≡(CF<sub>2</sub>CC≡F)<sub>i</sub>CFHCC≡F-  
 (ただし、i = 1~20 の整数)、

( 24 )



(ただし、x、y、z、v および w は、同時に全てが 0 とはならない 0 ~ 100 の整数であり、R<sup>37</sup>は、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい）を示す）、または



(ただし、p、q および r は、同時に全てが 0 とはならない 0 ~ 100 の整数であり、R<sup>38</sup>は、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい）を示す）、かつ、

一般式 [V] 中の d が 1 であり、R<sup>35</sup>が以下の置換基のいずれかに該当するか：

( 25 )

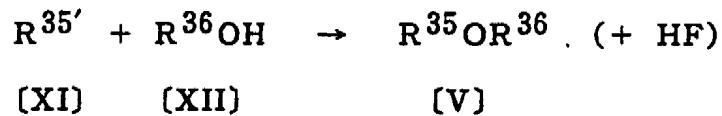
- $C_n H_{2n+1}-$  (ただし、 $n = 10 \sim 30$  の整数)  
 $C_m H_{2m-1}-$  (ただし、 $m = 10 \sim 30$  の整数)  
 $C_h H_{2h-3}-$  (ただし、 $h = 10 \sim 30$  の整数)  
 $C\ell C_i H_{2i}-$  (ただし、 $i = 1 \sim 10$  の整数)  
  
 5       $C\ell (CH_2)_7 CH = CH (CH_2)_8-$   
 $CH_3 (OCH_2CH_2)_k-$  (ただし、 $k = 1 \sim 100$  の整数)  
 $CH_3 (OCH_2\begin{matrix} CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix})_j-$   
 $CH_3$  (ただし、 $j = 1 \sim 100$  の整数)  
 $CH_3 (OCH_2\begin{matrix} CH \\ | \\ CH_2CH_3 \end{matrix})_a-$   
 $CH_2CH_3$  (ただし、 $a = 1 \sim 100$  の整数)  
  
 10      $H (OCHCH_2)_p-$   
 $CH_2C\ell$  (ただし、 $p = 1 \sim 100$  の整数)  
 $H (OCHCH_2)_q-$   
 $CH_2(CF_2CF_2)_rCF(CF_3)_2$   
 $($ ただし、 $q = 1 \sim 100$  の整数)、または  
 $H (OCHCH_2)_s-$   
 $CH_2OC_4H_9$

(ただし、 $s = 1 \sim 100$  の整数、かつ、 $r = 0 \sim 10$  の整数)、または

- 15    一般式 [V] 中の  $d$  が 2 であり、 $R^{36}$  が、置換基：  
 $- (C_h H_{2h}) -$  (ただし、 $h = 1 \sim 10$  の整数) に該当する化合物 [V] の代表的な合成方法としては、下記反応式 [B]、または反応式 [C] で表わされる反応により合成する方法があげられる。

( 26 )

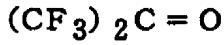
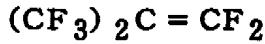
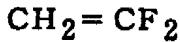
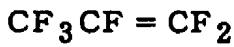
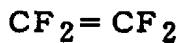
反応式 [B] (d が 1 : R<sup>36</sup> が一官能基)



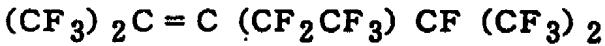
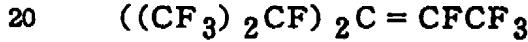
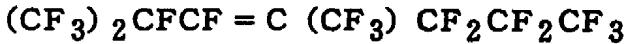
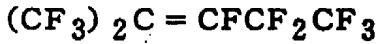
反応式 [C] (d が 2 : R<sup>36</sup> が二官能基)



ただし、R<sup>35</sup>に相当する原料化合物 [X I] は以下に例示するフルオロオレフィンおよびフルオロケトンである。

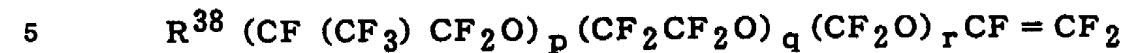


(ただし、i = 1~20 の整数)



( 27 )

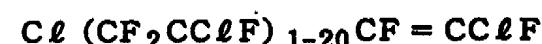
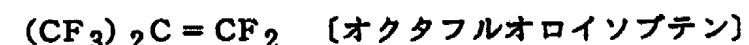
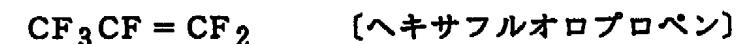
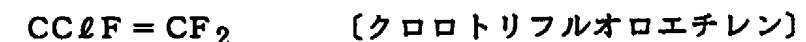
(ただし、x、y、z、v および w は同時に全てが 0 とはならない 0 ~ 100 の整数であり、R<sup>37</sup>は、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい）を示す）



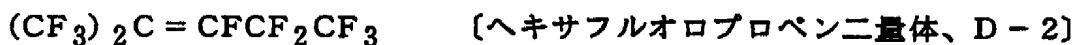
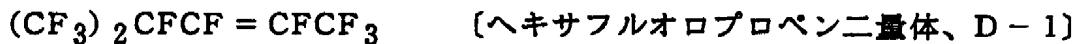
(ただし、p、q および r は同時に全てが 0 とはならない 0 ~ 100 の整数であり、R<sup>38</sup>は、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい）を示す）

10     R<sup>35</sup> および R<sup>36</sup> は前述に同じ。

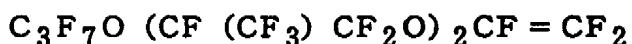
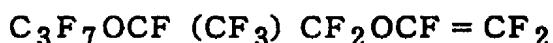
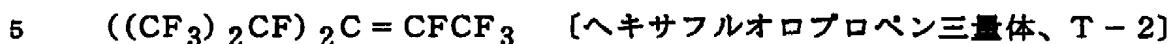
原料化合物 [XI] は、目的化合物 [V] の R<sup>35</sup> に相当する置換基に対応して選択されるものであり、具体的には、多数あげられるが、たとえば、以下に例示するフルオロオレフィンおよびフルオロケトンがあげられる。15 これらは、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。



( 28 )



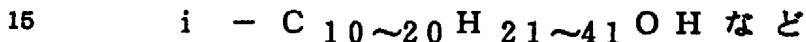
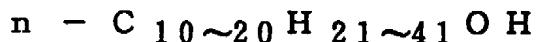
[ヘキサフルオロプロベン三量体、T-1]



原料化合物 [X II] および原料化合物 [X II'] は、目的化合物 [V] の R<sup>36</sup>に相当する置換基に対応して選択されるうるものであり、その代表的な具体例を以下に示す。

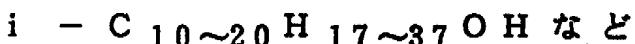
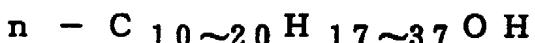
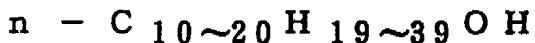
化合物 [X II] :

高級（分岐）アルコール



（ただし、特定の一種のものの純品の他、炭素数が異なるものの混合物も包含される）

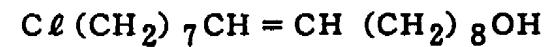
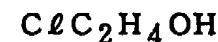
高級（分岐）アルケニルアルコール



（ただし、特定の一種のものの純品の他、炭素数が異なるものの混合物も包含される）

25      ヤシアルキルアルコール

( 29 )

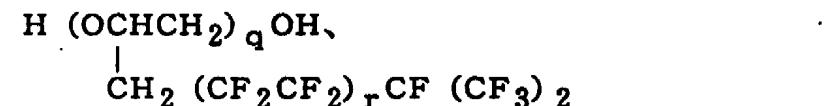
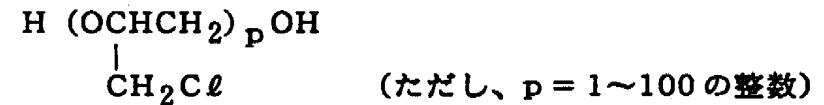
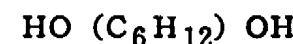
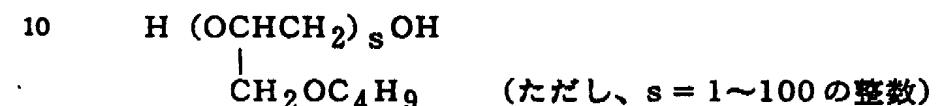


## 化合物 [ X I I ' ] :

(末端変性) ポリエチレングリコール

5 (末端変性) ポリプロピレングリコール

(末端変性) ポリブチレングリコール

(ただし、 $q = 1 \sim 100$  の整数、 $r = 0 \sim 10$  の整数)

これらの反応は、溶媒中で、または溶媒を使用することなく行なわせることができる。別途溶媒を用いるばあいの溶媒の使用量は、容量で、原料化合物 [ X I ] と原料化合物 [ X I I ] もしくは原料化合物 [ X I I ' ] との合計量に対して 0.1 ~ 100 倍容量、好ましくは 0.5 ~ 10 倍容量、さらに好ましくは 1 ~ 5 倍容量とするのがよい。使用可能な溶媒としては、たとえば、非プロトン性の極性溶媒があり、具体例としては、メチルエチルケトン、アセトン、DMF、DMSO、NMP、スルホラン、ジグライム、トリグライム、エーテル、THF、クロロホルム、ジクロロメタンなどがあげられる。

( 30 )

これらの反応には、触媒として、またはこれらの反応においてHFが副生するばあいにはその補足剤として、塩基性触媒を用いることができる。このばあい、塩基性触媒は、原料化合物〔XI〕、原料化合物〔XII〕および原料化合物〔XII<sup>-</sup>〕のいずれかに対して0.001~10当量、好ましくは0.01~5当量、さらに好ましくは0.1~2当量用いるのがよい。塩基性触媒の具体例としては、KOH、NaOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などの無機塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの有機塩基などがあげられる。

これらの反応の反応温度は、-10~200°C、好ましくは0~150°C、特に好ましくは10~100°Cとするのがよく、このばあい、反応圧力0~50kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0~20kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは0~10kg/cm<sup>2</sup>Gで実施することができる。反応時間は、30分~100時間、好ましくは2~50時間とするのがよい。

これらの反応における原料化合物〔XI〕と原料化合物〔XII〕もしくは原料化合物〔XII<sup>-</sup>〕との使用割合、すなわち〔XI〕/〔XII〕当量比もしくは〔XI〕/〔XII<sup>-</sup>〕当量比は、0.01~20、好ましくは0.5~10、さらに好ましくは0.5~3とするのがよい。

これらの反応は、各原料化合物を一括仕込みすることでも可能であり、原料化合物の一方を、他方の原料化合物中に滴下する、または吹き込むことによっても可能であるが、本発明を限定するものではない。

反応後の処理方法、すなわち、反応液から化合物〔V〕を回収する方法については、特に限定はなく、通常の方法によって精製することができる。たとえば、反応液を

(31)

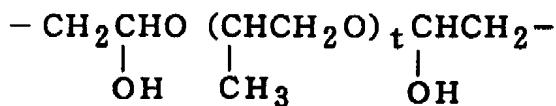
大量の水にクエンチし、水に相溶しない溶剤 (S-3、ジクロロメタン、クロロホルムなど) で抽出し、酸、アルカリ、飽和食塩水などで洗浄した後、無水硫酸ソーダ、または無水硫酸マグネシウムなどで乾燥し、濾過後、濾液から溶剤を減圧下に留去することにより化合物〔V〕を回収することができる。必要に応じてさらに減圧蒸留、カラムクロマトなどで精製することも可能である。

たとえば、一般式〔V〕中のR<sup>35</sup>が上記と同様であり、かつ、一般式〔V〕中のdが1であり、R<sup>36</sup>が以下の置換基のいずれかに該当するか：

- (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-  
 (ただし、n=0~10の整数)、
- CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-  
 (ただし、m=0~10の整数)、
- H (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-  
 (ただし、i=0~10の整数)、
- (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-  
 (ただし、k=0~10の整数)、
- CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>j</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>-  
 (ただし、j=0~10の整数)、
- (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
 (ただし、a=0~10の整数)、
- CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>b</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
 (ただし、b=0~10の整数) もしくは
- H (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>c</sub>CH<sub>2</sub>-  
 (ただし、c=0~10の整数)、あるいは

(32)

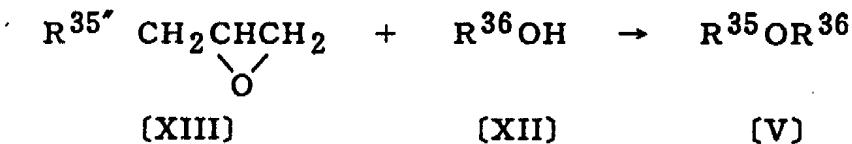
一般式 [V] 中の d が 2 であり、R<sup>36</sup> が以下の置換基：



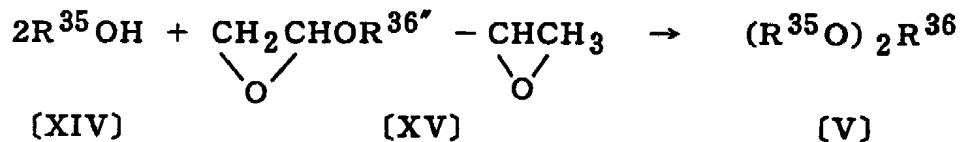
(ただし、t = 1 ~ 100 の整数) に該当する化合物 [V] の代表的な合成方法としては、下記反応式 [D]、または

5 反応式 [E] で表わされる反応により合成する方法があげられる。

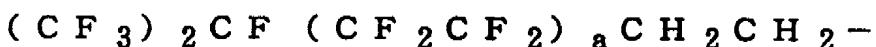
反応式 [D] (d = 1 : R<sup>36</sup> が一官能基)



10 反応式 [E] (d = 2 : R<sup>36</sup> が二官能基)



ただし、R<sup>35</sup> は以下の置換基を示す。



15 (ただし、a = 0 ~ 10 の整数)



(ただし、b = 0 ~ 10 の整数)

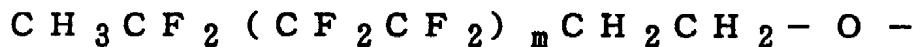


(ただし、c = 0 ~ 10 の整数)

20 R<sup>35''</sup> は、以下の置換基を示す。

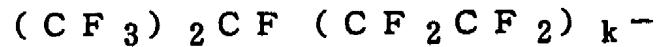
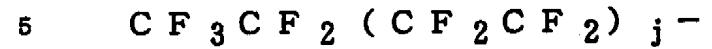
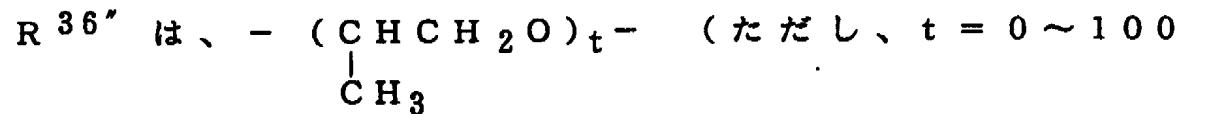


(ただし、n = 0 ~ 10 の整数)



(ただし、m = 0 ~ 10 の整数)

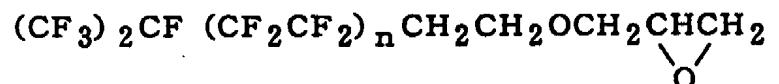
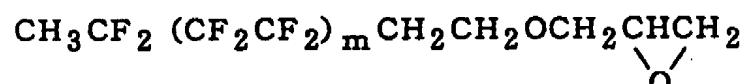
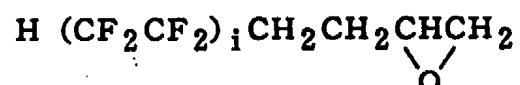
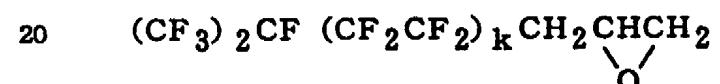
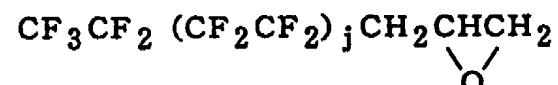
( 33 )

(ただし、 $i = 0 \sim 10$  の整数)(ただし、 $k = 0 \sim 10$  の整数)(ただし、 $j = 0 \sim 10$  の整数) $R^{36}$  は前述と同様に定義される。

の整数) を示す。

10      原料化合物 [XII] は、前述と同様に定義される。

原料化合物 [XIII] の具体例を以下に示す。これらは、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

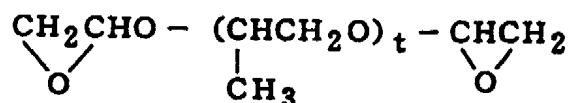
15      (ただし、 $n = 0 \sim 10$  の整数)、(ただし、 $m = 0 \sim 10$  の整数)(ただし、 $i = 0 \sim 10$  の整数)(ただし、 $k = 0 \sim 10$  の整数)(ただし、 $j = 0 \sim 10$  の整数)

(34)

原料化合物 [X IV] の具体例を以下に示す。これらは、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

- (C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C F (C F<sub>2</sub>C F<sub>2</sub>)<sub>a</sub>C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O H  
 (ただし、a = 0 ~ 10 の整数)  
 C H<sub>3</sub>C F<sub>2</sub> (C F<sub>2</sub>C F<sub>2</sub>)<sub>b</sub>C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O H  
 (ただし、b = 0 ~ 10 の整数)  
 H (C F<sub>2</sub>C F<sub>2</sub>)<sub>c</sub>C H<sub>2</sub>O H  
 (ただし、c = 0 ~ 10 の整数)

10 原料化合物 [X V] の具体例として、化合物：



(ただし、t = 0 ~ 100 の整数) があげられる。この化合物は、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

15 これらの反応は、溶媒中で、または溶媒を使用することなく行なわせることができる。別途溶媒を用いるばあいの溶媒の使用量は、容量で、原料化合物 [X III] と原料化合物 [X II] との、または原料化合物 [X IV] と原料化合物 [X V] との合計量に対して、0.1 ~ 100 倍容量、  
 20 好ましくは 0.5 ~ 10 倍容量、さらに好ましくは 1 ~ 5 倍容量とするのがよい。使用可能な溶媒としては、たとえば、非プロトン性の極性溶媒があり、具体例としては、メチルエチルケトン、アセトン、DMF、DMSO、NMP、スルホラン、ジグライム、トリグライム、エーテル、THF、  
 25 クロロホルム、ジクロロメタンなどがあげられる。

これらの反応には、触媒として、ルイス酸触媒を用い

( 35 )

5 ることができる。このばあい、ルイス酸触媒は、原料化合物の合計量に対して0.001~10当量、好ましくは0.01~5当量、さらに好ましくは0.1~2当量用いるのがよい。ルイス酸性触媒の具体例としては、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素のエーテル付加体などがあげられる。

10 これらの反応の反応温度は、-10~200°C、好ましくは0~150°C、特に好ましくは10~100°Cとするのがよく、このばあい、反応圧力0~10kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0~5kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは0~2kg/cm<sup>2</sup>Gで実施することができる。反応時間は、30分~100時間、好ましくは2~50時間とするのがよい。

15 これらの反応における原料化合物〔XIII〕と原料化合物〔XII〕との使用割合、または原料化合物〔XIV〕と原料化合物〔XV〕との使用割合、すなわち〔XIII〕/〔XII〕当量比および〔XIV〕/〔XV〕当量比は、0.01~20、好ましくは0.5~10、さらに好ましくは0.5~3とするのがよい。

20 これらの反応は、各原料化合物を一括仕込みすることでも可能であり、原料化合物の一方を、他方の原料化合物中に滴下することによっても可能であるが、本発明を限定するものではない。

25 反応後の処理方法、すなわち、反応液から化合物〔V〕を回収する方法については、特に限定はなく、通常の方法によって精製することができる。たとえば、反応液を大量の水にクエンチし、水に相溶しない溶剤(S-3、ジクロロメタン、クロロホルムなど)で抽出し、酸、アルカリ、飽和食塩水などで洗浄した後、無水硫酸ソーダ、または無水硫酸マグネシウムなどで乾燥し、濾過後、濾液

( 36 )

から溶剤を減圧下に留去することにより化合物〔V〕を回収することができる。必要に応じてさらに減圧蒸留、カラムクロマトなどで精製することも可能である。

#### 一般式〔VI〕で表わされる化合物

5 一般式〔VI〕中のnは0～2の整数、mは1～4の整数、かつ、 $1 \leq n + m \leq 4$ である。

一般式〔VI〕中のR<sup>40</sup>は、水素原子を、部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数1～50、好ましくは1～35、さらに好ましくは2～26の直鎖のもしくは分岐の10 アルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基を（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、また、構造中に1～3個のOH基を有していてよい）、または部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数2～700、好ましくは3～300、さらに好ましくは5～150のフルオロボリエーテル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、構造中に1～3個の不飽和結合を含んでいてもよく、また、側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい）を示す。

ここで「部分的にもしくは完全にフッ素化された」とは、アルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基の水素の一部もしくは全てがフッ素原子で置換された構造の置換基、および、構造中に少なくとも1個のフッ素原子を含有するフルオロボリエーテル基を意味し、「部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてよい」および「構造中に1～3個のOH基を有していてよい」とは、部分的にフッ素化されたアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基の残りの水素の一部もしくは全てがフッ素以外のハロゲンでもしくは1～3個が水

( 37 )

酸基で置換された構造の置換基、および、構造中にフッ素以外のハロゲン原子を含有するフルオロポリエーテル基も包含されることを意味する。ここでまた「構造中に1～3個の不飽和結合を含んでいてもよく」とは、飽和した（炭素－炭素二重結合および三重結合を有しない）フルオロポリエーテル基だけではなく、不飽和のフルオロポリエーテル基であっても構造中の炭素－炭素二重結合および三重結合の合計が1置換基基当たり1～3個のフルオロポリエーテル基も包含されることを意味する。ここでさらに「側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい」とは、エーテル結合が主鎖にあるフルオロポリエーテル基だけではなく、エーテル結合が側鎖にあるフルオロポリエーテル基も包含されることを意味する。

$R^{40}$ に相当する置換基には、たとえば、飽和構造を有する直鎖のもしくは分岐のフルオロアルキル基もしくは水酸化フルオロアルキル基、不飽和構造を有する直鎖のもしくは分岐のフルオロアルケニル基もしくは水酸化フルオロアルケニル基などがあげられる。

化合物〔VI〕の中でも、 $R^{40}$ に相当する置換基として、フッ素原子数／炭素原子数の比が0.6以上、好ましくは1以上、特に好ましくは1.5以上のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルコキシアルキル基もしくはフルオロポリエーテル基を有する化合物が、特に冷凍機油および磁気記録媒体用潤滑油として好適であり、汎用の有機液体に可溶なため塗料改質剤として有用である。

$R^{40}$ に相当する置換基の具体例を以下に示す。これらは、工業的に製造する際の原料の入手が容易である点で好ま

( 38 )

しいが、本発明を限定するものではない。

H -

$\text{HCF}_2\text{CF}_2^-$

$\text{HCC}\ell\text{FCF}_2^-$

5       $\text{HCF}_2\text{CC}\ell\text{F}^-$

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2^-$

$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}^-$

$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2^-$

$\text{CH}_3\text{CF}_2^-$

10      $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2^-$

$\text{HO}(\text{CF}_3)_2^-$

$\text{C}\ell(\text{CF}_2\text{CC}\ell\text{F})_i\text{CFHCC}\ell\text{F}^-$       (ただし、 $i = 1 \sim 20$  の整数)

$(\text{CF}_3)_2\text{CFCFHCFCF}_3$

$(\text{CF}_3)_2\text{CFCFCFHCF}_3$

15      $(\text{CF}_3)_2\text{CCFHCF}_2\text{CF}_3$

$(\text{CF}_3)_2\text{CHCFCF}_2\text{CF}_3$

$(\text{CF}_3)_2\text{CFCFC} (\text{CF}_3) (\text{H}) \text{ CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

$(\text{CF}_3)_2\text{CFCFH} (\text{CF}_3) \text{ CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

$((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{CCFHCF}_3$

20      $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{CHCFCF}_3$

(39)

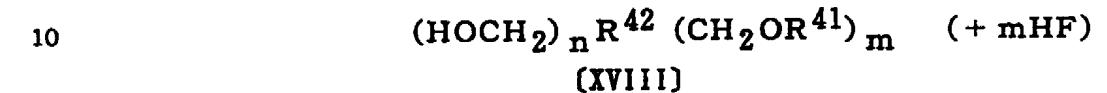
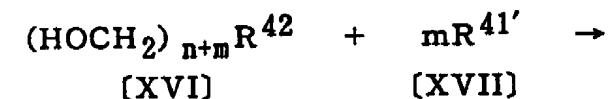
化合物〔VI〕の製造方法

化合物〔VI〕は、さまざまな方法で合成することができます。

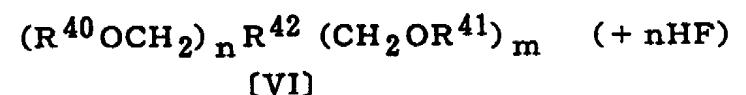
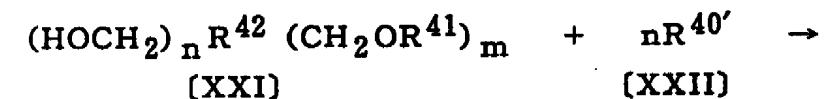
たとえば、化合物〔VI〕の代表的な合成方法としては、  
5 下記反応〔F〕で表わされる2段階の反応により合成する  
方法があげられる。

反応式〔F〕

## 第一反応：



## 第二反応：



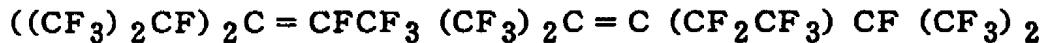
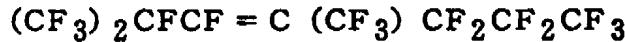
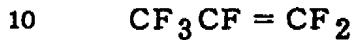
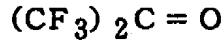
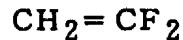
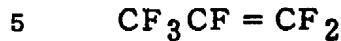
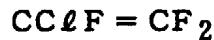
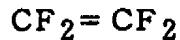
ただし、反応式〔F〕中のnは0～2の整数、mは1～  
15 4の整数、かつ、 $1 \leq n + m \leq 4$ である。

$\text{R}^{40}$ 、 $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{42}$ は、前述に同じ。

$\text{R}^{41'}$ に相当する原料化合物〔XVII〕は、目的化合物〔VI〕の $\text{R}^{41}$ に相当する置換基に対応して選択されうるものであり、また、 $\text{R}^{40'}$ に相当する原料化合物〔XXI〕は、目的化合物〔VI〕の $\text{R}^{40}$ に相当する置換基に対応して選択されうるものであり、具体的には、以下に例示するフルオロオレフィンおよびフルオロケトンがあげられる。こ

( 40 )

これらは、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。



(ただし、x、y、z、v および w は同時に全てが 0 とはならない 0 ~ 100 の整数であり、R<sup>37</sup>は、ハロゲン、または部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基を示す)



(ただし、p、q および r は同時に全てが 0 とはならない 0 ~ 100 の整数であり、R<sup>38</sup>は、ハロゲン、または部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい炭素数 1 ~ 3

(41)

のアルコキシ基を示す)

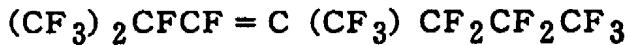
原料化合物 [XVI] としては、m および n の値により種々あげられるが、たとえば、一般にヒンダードアルコールと呼ばれている化合物がある。これは、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。原料化合物 [XVI] の具体例を以下に示す。

- (HOCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C
- (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCCH<sub>3</sub>
- (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- 10 (HOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- H O C H <sub>2</sub> C (C H <sub>3</sub>) <sub>3</sub> など

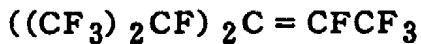
原料化合物 [XVII] および原料化合物 [IX] としては、前述したとおり多数あげられるが、具体的には以下に例示するフルオロオレフィンおよびフルオロケトンがあげられる。これらのフルオロオレフィンおよびフルオロケトンは、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

- CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> [テトラフルオロエチレン]
- CCℓF=CF<sub>2</sub> [クロロトリフルオロエチレン]
- 20 CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub> [ヘキサフルオロプロペン]
- CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> [フッ化ビニリデン]
- (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub> [オクタフルオロイソブテン]
- (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O [ヘキサフルオロアセトン]
- 25 Cℓ(CF<sub>2</sub>CCℓF)<sub>1~20</sub>CF=CCℓF
- (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCF=CF<sub>3</sub> [ヘキサフルオロプロベン二量体、D-1]
- (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CFCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> [ヘキサフルオロプロベン二量体、D-2]

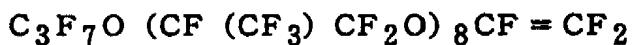
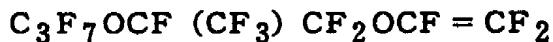
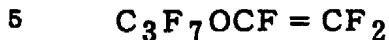
( 42 )



[ヘキサフルオロプロパン三量体、T - 1]



[ヘキサフルオロプロパン三量体、T - 2]



なお、第一反応における原料化合物 [XVII] と原料化合物 [XVI] との使用割合、すなわち [XVII] / [XVI] 当量比を 1 より小さくすることにより、また、反応時間を短くし、反応が完全に終結する前に反応を停止させることにより、一般式 [VI] における  $R^{40}$  が水素原子に相当する化合物 [XVIII] をうることができる。

第二反応における原料化合物 [XIX] として、第一反応における原料化合物 [VII] と異なる構造のフルオロオレフィンを使用することにより、 $R^{40}$  に相当する置換基と  $R^{41}$  に相当する置換基との構造が異なる化合物 [VI] をうることができる。

第一反応のみによる一段階で反応を終結させることにより、すなわち、第一反応のみにより、原料化合物 [XVI] の水酸基を完全に反応させることにより、または、第一反応における原料化合物 [XVII] および第二反応における原料化合物 [XIX] として同一のフルオロオレフィンを使用して、各反応を区別することなく行なわせて、原料化合物 [XVI] の水酸基を完全に反応させることにより、 $R^{40}$  に相当する置換基と  $R^{41}$  に相当する置換基との構造が

(43)

異なる化合物〔VI〕をうることができる。

実際上、各反応を完全に区別して行なうことは困難であり、また、生成物が各種化合物の混合物となつたとしても特に問題はない。ただし、えられた化合物〔VI〕を5 冷凍機油として用いるばあいには、体積抵抗率が高く、かつ、吸水性が低いものが好ましく、具体的には、水酸基価が80以下、好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下の化合物が好ましい。

第一反応および第二反応は、基本的に同等の条件で反応させることができる。これらの反応は、溶媒中で、または溶媒を用いることなく行なわせることができる。別途溶媒を用いるばあいの溶媒の使用量は、容量で、原料として用いる化合物の合計量に対して、0.1～100倍容量、好ましくは0.5～10容量、さらに好ましくは1～5倍容量とするのがよい。使用可能な溶媒としては、たとえば、非プロトン性の極性溶媒があり、具体例としては、メチルエチルケトン、アセトン、DMF、DMSO、NMP、スルホラン、ジグライム、トリグライム、エーテル、THF、クロロホルム、ジクロロメタンなどがあげられる。

これらの反応には、触媒として、またはこれらの反応においてHFが副生するばあいにはその補足剤として、塩基性触媒を用いることができる。このばあい、塩基性触媒は、原料として使用する化合物のいずれかに対して0.001～10当量、好ましくは0.01～5当量、さらに好ましくは0.1～2当量用いるのがよい。塩基性触媒の具体例としては、KOH、NaOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などの無機塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの有機塩基などがあげられる。

(44)

これらの反応の反応温度は、-10～200°C、好ましくは0～150°C、特に好ましくは10～100°Cとするのがよく、このばあい、反応圧力0～50kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0～20kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは0～10kg/cm<sup>3</sup>G  
5 で実施することができる。反応時間は、30分～100時間、好ましくは2～50時間とするのがよい。

これらの反応における各原料化合物の使用割合、すなわち[XVII]／[XVI]当量比および[XIX]／[XVIII]当量比は、0.01～20、好ましくは0.5～10、さらに好  
10 ましくは0.5～3とするのがよい。

ただし、第一反応のみにより、R<sup>40</sup>に相当する置換基が水素原子である化合物[VI]をうるばあい、ならびに、第一反応および第二反応により、R<sup>40</sup>に相当する置換基とR<sup>41</sup>に相当する置換基との構造が異なる化合物[VI]をうるばあいは、[XVII]／[XVI]当量比を0.5～1とするのが好ましい。また、R<sup>40</sup>に相当する置換基とR<sup>41</sup>に相当する置換基との構造が同一の化合物[VI]をうるばあいは、[XVII]／[XVI]当量比を1～3とするのが好ましく、第一反応のみにより反応を完全に終結させること  
20 が好ましい。

いずれのはあいの反応も、各原料化合物を一括仕込みすることでも可能であり、原料化合物の一方を、他方の原料化合物中に滴下する、または吹き込むことによっても可能であるが、本発明を限定するものではない。

25 反応後の処理方法、すなわち、反応液から化合物[VI]を回収する方法については、特に限定はなく、通常の方法によって精製することができる。たとえば、反応液を大量の水にクエンチし、水に相溶しない溶剤(S-3、ジ

(45)

クロロメタン、クロロホルムなど)で抽出し、酸、アルカリ、飽和食塩水などで洗浄した後、無水硫酸ソーダ、または無水硫酸マグネシウムなどで乾燥し、濾過後、濾液から溶剤を減圧下に留去することにより化合物〔VI〕を回収することができる。必要に応じてさらに減圧蒸留、カラムクロマトなどで精製することも可能である。

#### 一般式〔VII〕で表わされる化合物

一般式〔VII〕中の $m$ は2~5の整数、 $n$ および $n'$ は1~30の整数、かつ、 $1 \leq n + n' \leq 30$ である。

一般式〔VII〕中の $R^{46}$ および $R^{47}$ は、水素原子を、部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数1~50、好ましくは1~35、さらに好ましくは2~26の直鎖のもしくは分岐のアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基(部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、また、構造中に1~3個のOH基を有していてもよい)を、または部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数2~700、好ましくは3~300、さらに好ましくは5~150のフルオロボリエーテル基(部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、構造中に1~3個の不飽和結合を含んでいてもよく、また、側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい)を示す。

ここで「部分的にもしくは完全にフッ素化された」とは、アルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基の水素の一部もしくは全てがフッ素原子で置換された構造の置換基、および、構造中に少なくとも1個のフッ素原子を含有するフルオロボリエーテル基を意味し、「部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく」および「構造中に1~3個の不飽和結合を含んでいてもよく」

( 46 )

とは、部分的にフッ素化されたアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基の残りの水素の一部もしくは全てがフッ素以外のハロゲンでもしくは1～3個が水酸基で置換された構造の置換基、および、構造中にフッ素以外のハロゲン原子を含有するフルオロポリエーテル基も包含することを意味する。

R<sup>46</sup>およびR<sup>47</sup>に相当する置換基としては、たとえば、飽和構造を有する直鎖のもしくは分岐のフルオロアルキル基もしくは水酸化フルオロアルキル基、不飽和構造を有する直鎖のもしくは分岐のフルオロアルケニル基もしくは水酸化フルオロアルケニル基などがあげられる。

化合物〔VII〕の中でも、R<sup>46</sup>およびR<sup>47</sup>に相当する置換基として、フッ素原子数／炭素原子数の比が、0.6以上、好ましくは1以上、特に好ましくは1.5以上のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルコキシアルキル基もしくはフルオロポリエーテル基を有する化合物が、特に冷凍機油および磁気記録媒体用潤滑油として好適であり、汎用の有機液体に可溶なため塗料改質剤として有用である。

R<sup>46</sup>およびR<sup>47</sup>に相当する置換基の具体例を以下に示す。これらは、工業的に製造する際の原料の入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

H -

HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-25 HCCℓFCF<sub>2</sub>-HCF<sub>2</sub>CCℓF -CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>-

( 47 )

- $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}^-$   
 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2^-$   
 $\text{CH}_3\text{CF}_2^-$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2^-$   
5       $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2^-$   
 $\text{C}\ell(\text{CF}_2\text{CC}\ell\text{F})_i\text{CFHCC}\ell\text{F}^-$  (ただし、 $i = 1 \sim 20$  の整数)  
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCFHCF}_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCFCFHCF}_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CCFHCF}_2\text{CF}_3$   
10      $(\text{CF}_3)_2\text{CHCFCF}_2\text{CF}_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCFC}(\text{CF}_3)(\text{H})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCFH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$   
 $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{CCFHCF}_3$   
 $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{CHCFCF}_3$   
15      $R^{37} (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x (\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{O})_y (\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z$   
(CC $\ell$ <sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>v</sub> (CC $\ell$ FCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>w</sub> CFHCF<sub>2</sub><sup>-</sup>

(ただし、x、y、z、v および w は同時に全てが 0 とはならない 0 ~ 100 の整数であり、R<sup>37</sup>は、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基（部分的に若しくは完全にフッ素化されていてもよい）を示す）

- 20       $R^{38} (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q (\text{CF}_2\text{O})_r \text{CFHCF}_2^-$   
(ただし、p、q および r は同時に全てが 0 とはならない

( 48 )

0～100の整数であり、R<sup>38</sup>は、ハロゲン、または炭素数1～3のアルコキシ基（部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい）を示す）

R<sup>46</sup>およびR<sup>47</sup>に相当するフルオロポリエーテル基は、  
5 たとえば、対応するバーフルオロポリエーテル、完全にはフッ素化されていないフルオロポリエーテルもしくは部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されたハロゲン化フルオロポリエーテルなどを主鎖構造にもつフルオロポリエーテルを原料（前駆体）として用いることにより形成させることができる。原料として用いることができるフルオロポリエーテルの具体例（製造元と商品名）を以下に示す。これらは市販品であり、入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。

ダイキン工業（株） 製品デムナム

15 デュポン社 製品 クライトックス

モンテフルオス社 製品 フォンブリン Y

モンテフルオス社 製品 フォンブリン Z

モンテフルオス社 製品 フォンブリン K

NKLクリューバー社 製品 バリエルタ

20 R<sup>49</sup>およびR<sup>48</sup>は、R<sup>46</sup>およびR<sup>47</sup>より水素原子を除いたものと同様に定義される。

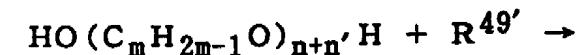
### 化合物〔VII〕の製造方法

化合物〔VII〕は、さまざまな方法で合成することができる。たとえば、化合物〔VII〕の代表的な合成方法としては、下記反応式〔G〕で表わされる4段階の反応により合成する方法があげられる。

( 49 )

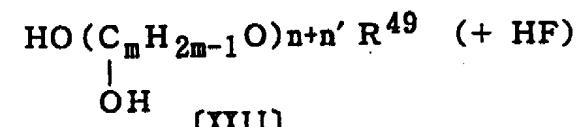
反応式 (G)

第一反應

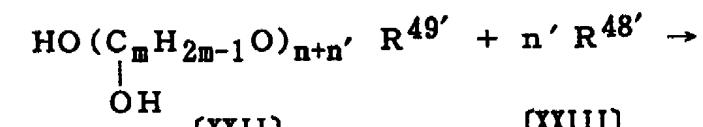


[xx]

(XXI)

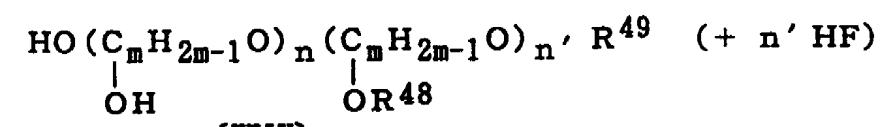


第二反応



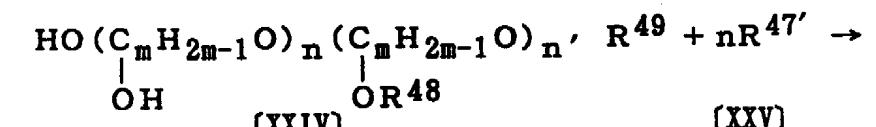
[XXI]

[XXIII]



XXXIV

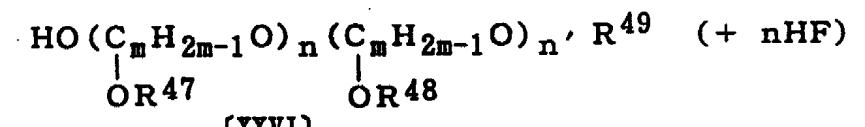
第三反應



[XXIV]

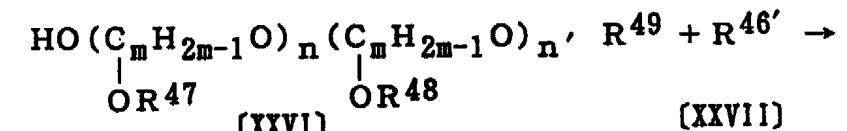
(XXV)

1



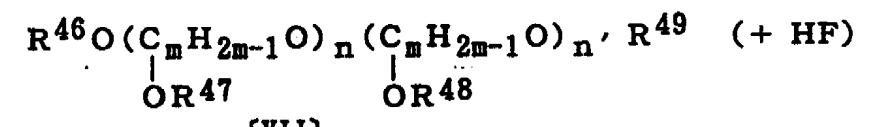
[XXVI]

第四反応



[XXVI]

(XXVII)

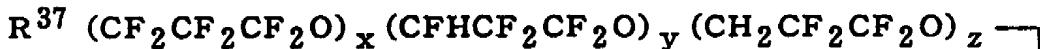
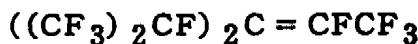
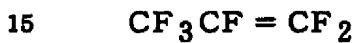
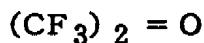
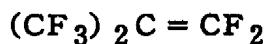
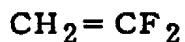
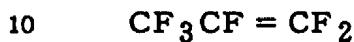
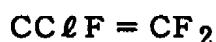
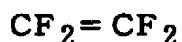


[VII]

( 50 )

ただし、反応式 [G] 中の m は 2~5 の整数、 n および n' は 1~30 の整数、かつ、  $1 \leq n + n' \leq 30$  であり、 R<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup> および R<sup>49</sup> は、前述と同様に定義される。

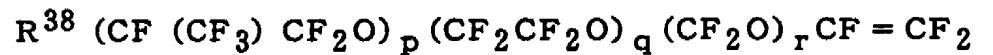
R<sup>46'</sup>、R<sup>47'</sup>、R<sup>48'</sup> および R<sup>49'</sup> に相当する原料化  
5 合物 [XXVII]、原料化合物 [XXV]、原料化合物 [XXIII]  
および原料化合物 [XI] としては、以下に例示するフル  
オロオレフィンおよびフルオロケトンがあげられる。



(ただし、 x、y、z、v および w は同時に全てが 0 とはならない 0~100 の整数であり、 R<sup>37</sup> は、ハロゲン、または炭素数 1~3 のアルコキシ基（部分的にもしくは完全にフ

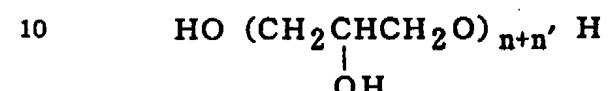
( 51 )

ッ素化されていてもよい) を示す)



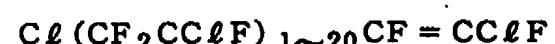
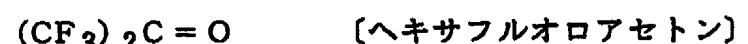
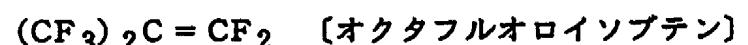
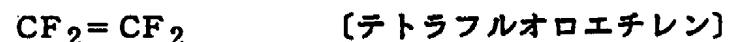
(ただし、p、q および r は同時に全てが 0 とはならない 0 ~ 100 の整数であり、R<sup>38</sup>は、ハロゲン、または炭素数 5 1 ~ 3 のアルコキシ基 (部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい) を示す)

原料化合物 [XX] としては、m の値により種々あげられ、たとえば、一般にポリグリセリンと呼ばれている化合物があげられ、具体的には、

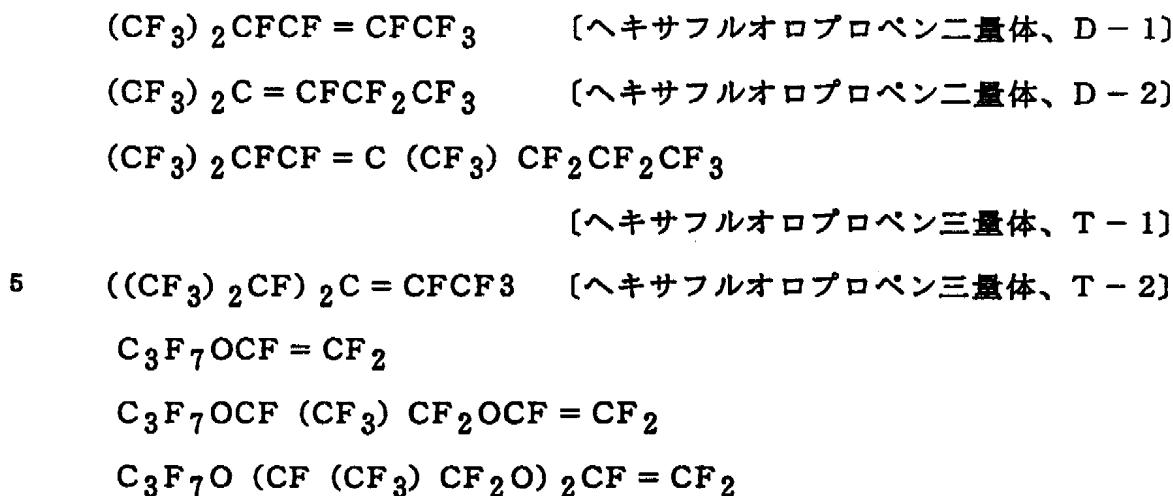


などがあげられる。

原料化合物 [XI]、原料化合物 [XXXIII]、原料化合物 [XV] および原料化合物 [XXVII] としては、前述したとおり多数あげられる。その代表的な具体例を以下に示す。これらのフルオロオレフィンおよびフルオロケトンは入手が容易である点で好ましいが、本発明を限定するものではない。



( 52 )



第一反応の後、第二反応および第三反応における各原  
 料化合物の使用割合、すなわち、[XXIII] / [XXII] 当  
 量比もしくは[XXIV] / [XXV] 当量比を1より小さくす  
 ることにより、また、反応時間を短くして、反応が完全  
 に終結する前に反応を停止させることにより、一般式[VII]  
 中のR<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>およびR<sup>48</sup>が水素原子に相当する化合物[XXIV]  
 15 および[XXVI]をうることができる。

また、それぞれの反応において、原料として使用する  
 化合物[XXI]、[XXIII]、[XXV]および[XXVII]と  
 して、それぞれ別のフルオロオレフィンなどを反応させ  
 ることにより、一般式[VII]中のR<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>およびR<sup>48</sup>  
 20 に相当する置換基の構造が異なる化合物を得ることがで  
 きる。

さらに、化合物[XXI]、[XXIII]、[XXV]および[XXVII]  
 として、同一のフルオロオレフィンを使用し、各段階に  
 ついて区別なく反応を行なわせて、原料として用いる化  
 合物[XXI]の水酸基を完全に反応させることにより、一  
 般式[VII]中のR<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>およびR<sup>49</sup>に相当する

( 53 )

置換基の構造が同一の化合物をうることができること。

なお、実際上、各反応を完全に区別して行なうことは困難であり、また、生成物が各種化合物の混合物となつたとしても特に問題はない。ただし、えられた化合物を  
5 冷凍機油として用いるばあい、体積抵抗率が高く、かつ、吸水性が低い化合物とするこが望ましく、具体的には、水酸基価が 80 以下、好ましくは 50 以下、さらに好ましくは 30 以下の化合物とするのがよい。

第一反応、第二反応、第三反応および第四反応は基本  
10 的に同等の条件で反応させることができる。これらの反応は溶媒中でもしくは溶媒を用いることなく行なわせることができる。別途溶媒を用いるばあいの溶媒の使用量は、原料として用いる化合物の合計量に対して、容量で 0.1～100 倍容量、好ましくは 0.5～10 倍容量、さらに  
15 好ましくは 1～5 倍容量とするのがよい。溶媒としては、たとえば、非プロトン性の極性溶媒を用いることができ、具体例としては、メチルエチルケトン、アセトン、DMF、DMSO、NMP、スルホラン、ジグライム、トリグライム、エーテル、THF、クロロホルム、ジクロロメタンなどがある。  
20

また、これらの反応には、触媒として、またはこれらの反応において HF が副生するばあいにはその補足剤として、塩基性触媒を用いることができる。このばあい、塩基性触媒は、原料として用いる化合物のいずれかに対して 0.001～10 当量、好ましくは 0.01～5 当量、さらに好ましくは 0.1～2 当量用いるのがよい。塩基性触媒の具体例としては、KOH、NaOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などの無機塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミンな  
25

( 54 )

どの有機塩基などがある。

これらの反応の反応温度は、-10~200°C、好ましくは0~150°C、特に好ましくは10~100°Cとするのがよく、反応圧力0~50kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0~20kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは0~10kg/cm<sup>2</sup>Gで実施することができる。反応時間は30分~100時間、好ましくは2~50時間とするのがよい。

これらの反応において原料材料として用いる各化合物の使用割合、すなわち〔XXI〕/〔XX〕当量比、〔XXIII〕/〔XXII〕当量比、〔XXV〕/〔XXIV〕当量比および〔XVII〕/〔XXVI〕当量比は、一般に、0.01~20、好ましくは0.5~10、さらに好ましくは0.5~3とするのがよい。ただし、一般式〔VI〕のR<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>およびR<sup>48</sup>が水素原子に相当する化合物をえようとするばあいならびに第一反応、第二反応第三反応および第四反応を行なって、R<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>およびR<sup>49</sup>に相当する置換基の構造が異なる化合物をえようとするばあいには、〔XXI〕/〔XX〕当量比、〔XXIII〕/〔XXII〕当量比および〔XXV〕/〔XXIV〕当量比をそれぞれ0.5~1とするのが好ましい。また、一般式〔VI〕のR<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>およびR<sup>49</sup>に相当する置換基の構造が同一の化合物をえようとするばあいには、〔XXI〕/〔XX〕当量比、〔XXIII〕/〔XXII〕当量比および〔XXV〕/〔XXIV〕当量比をそれぞれ1~3となるようにして、第一反応のみで反応を完全に終結させることが好ましい。

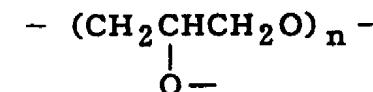
いずれのはあいでも各原料化合物を一括仕込みすることでも可能であり、原料化合物の一方を他方の原料として用いる化合物中に滴下する、または吹き込むことによっても可能であるが、本発明を限定するものではない。

( 55 )

反応後の処理方法、すなわち、反応液から化合物〔V〕を回収する方法については、特に限定はなく、通常の方法によって精製することができる。たとえば、反応液を大量の水にクエンチし、水に相溶しない溶剤(S-3、ジクロロメタン、クロロホルムなど)で抽出し、酸、アルカリ、飽和食塩水などで洗浄した後、無水硫酸ソーダ、または無水硫酸マグネシウムなどで乾燥し、濾過後、濾液から溶剤を減圧下に留去することで化合物〔V〕を回収することができる。必要に応じてさらに減圧蒸留、カラムクロマトなどで精製することも可能である。

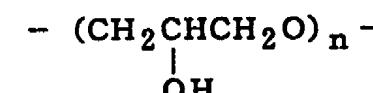
#### 一般式〔VIII〕で表わされる化合物および製造方法

一般式〔VIII〕中のR<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>およびR<sup>49</sup>は、上述の一般式〔VII〕中のものと同様に定義される。すなわち、化合物〔VIII〕は、主鎖を形成する繰返し単位の基本骨格が



で表わされるポリグリセリン構造である点の他は、化合物〔VII〕と同様である。

そして、化合物〔VIII〕は、主鎖を形成するための原料として、たとえば、

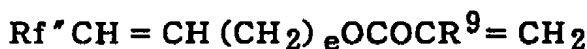
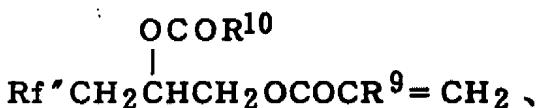
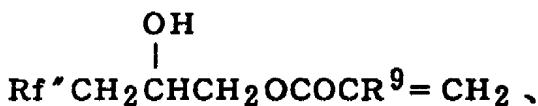


で表わされる繰返し単位を有するポリグリセリンを用いる他は、化合物〔VII〕と同様にして製造することができる。

( 56 )

これらの化合物 [IV] ~ [VIII] のうち、化合物 [V]、  
 [VI] および [VII] が化合物の熱安定性と溶剤への溶解性、入手容易性などの経済性の点から好ましく、さらに側鎖または末端に OH 基などの反応性基をもつものが良  
 5 好な撥水撥油性と耐汚染性を発現しあつ持続する点から特に好ましい。

(3) パーフルオロアルキル基を有する重合体は、具体的にはパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和单量体の重合体、または前記单量体とこれと共に重合しうる单量体からなる共重合体を主成分とするものである。パー<sup>10</sup>フルオロアルキル基含有エチレン性不飽和单量体はたとえば、下記一般式で示される单量体である。



( 57 )

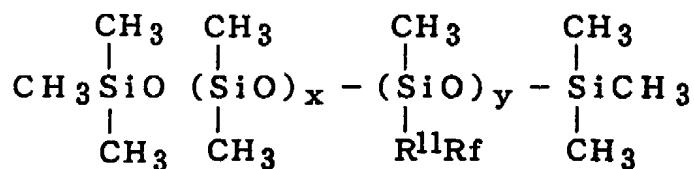
(式中、 $R_f''$  は炭素数 4~20 のパーフルオロアルキル基、  
R<sup>7</sup> は水素または炭素数 1~10 のアルキル基、R<sup>8</sup> は炭素  
数 1~10 のアルキレン基、R<sup>9</sup> は水素またはメチル基、R<sup>10</sup>  
は炭素数 1~17 のアルキル基、e は 1~10、f は 0~10  
の整数を表わす)

これらの単量体と共重合しうる単量体としてはたとえ  
ば、(メタ) アクリル酸のアルキルエステル (アルキルの  
炭素数 1~20)、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルまた  
はベンジルエステル、ジ (メタ) アクリル酸ポリエチレ  
ングリコール、N-メチロールアクリルアミド、エチレン、  
塩化ビニル、フッ化ビニル、(メタ) アクリル酸アミド、  
スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビ  
ニルアルキルエーテル (アルキルの炭素数 1~20)、ハロ  
ゲン化アルキルビニルエーテル (アルキルの炭素数 1~20)、  
ビニルアルキルケトン (アルキルの炭素数 1~20)、無水  
マレイン酸、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなど  
などをあげることができるがこれらに限定されるものでは  
ない。

前記単量体からなる共重合体を有機液体および / また  
は水からなる媒体に溶解または分散させたものが市販さ  
れている。たとえば、ダイキン工業 (株) 製テックスガード  
(商品名) TG 652 や TG 664 などがあげられる。

(4) フルオロシリコーンオイルはポリシロキサンの側鎖  
または末端にフルオロアルキル基を有するものである。し  
たがって、下記の一般式で示されるが、これらに限定さ  
れるものではない。

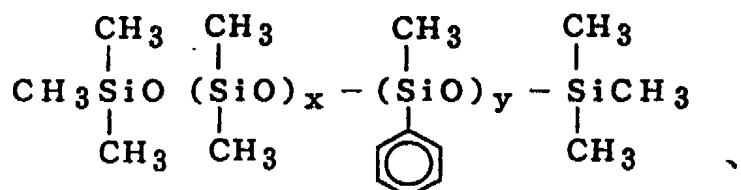
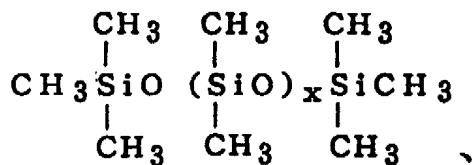
( 58 )



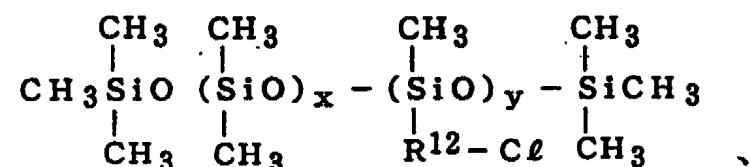
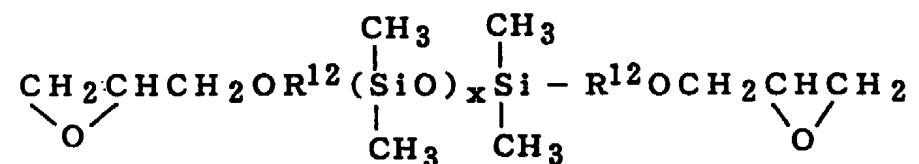
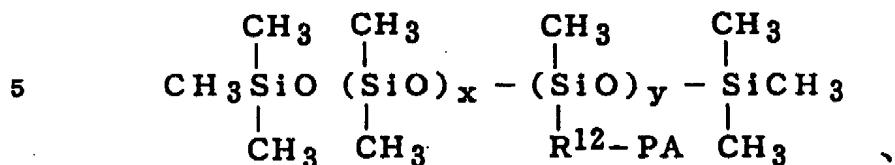
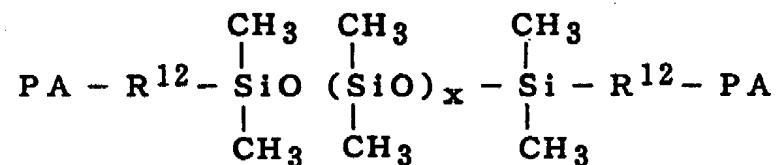
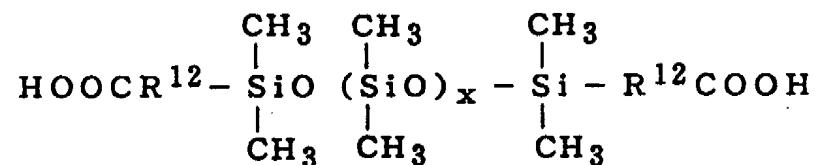
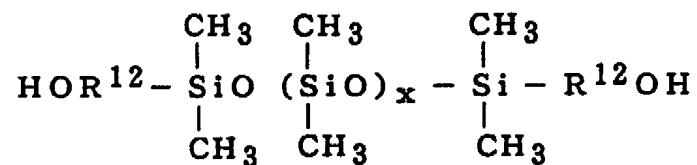
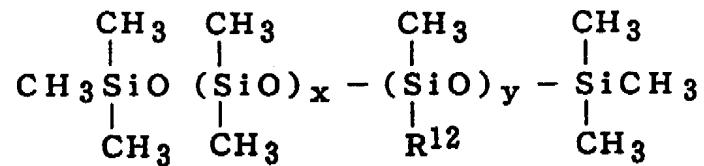
(式中、R<sup>11</sup>は炭素数1以上のアルキレン基、Rfは前記と同じ、xは0または1以上の整数、yは1以上の整数を表わす)

- 5 東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製FS-1265、信越化学工業（株）製X-22-819、FL100などが市販されている。

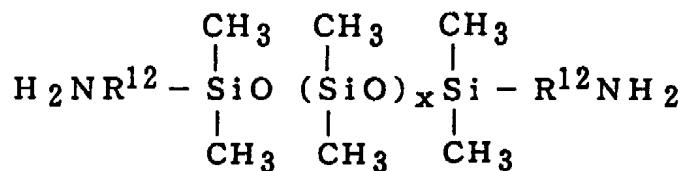
塗膜改質剤のもう1つの成分であるシリコーンオイルとしては、撥水撥油性を発現するためには25°Cにおける粘度が50センチボイズ以上であるか、あるいは側鎖または末端に反応性基を有するシリコーンオイルが好ましい。たとえば、ジメチルシリコーンオイル、メチル塩化シリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、有機変性シリコーンオイルなどがあり、特に有機変性シリコーンオイルが好ましい。たとえばつきの一般式で示されるもののがあげられる。



( 59 )



( 60 )



(式中、R<sup>12</sup>は炭素数1以上のアルキレン基、PAはポリアルキレンオキサイド、xおよびyはいずれも1以上の整数を表わす)

5 たとえば、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製PRX413、SF8417、SF8418、BY16-855B、SF8427、SF8428や信越化学工業（株）製X-22-161C、X-22-163C、X-22-162A、KF-6001、KF-857などがあげられる。

10 これらの添加量は塗膜形成成分100部あたり、つきのとおりである。

- (a) 多フッ素化炭素鎖含有化合物 : 0.01 ~ 3.0部  
 (b) シリコーンオイル : 0.01 ~ 3.0部

15 (a) および (b) は0.01部よりも少ないと撥水撥油性と耐汚染性が不充分となり、3.0部を超えるとハジキや流れが起き易く、平滑な塗膜がえられにくい。また、表面調整剤の添加によってハジキは防止できるが、(a) および (b) の量が多いと塗膜の硬度が下がるので耐汚染性はわるくなる。平滑な塗膜がえられ、かつ耐汚染性がよいという理由により、好ましくはいずれも0.05~2部、より好ましくは0.10~1部である。(a) と (b) 両方を添加することによって塗膜は良好な撥水撥油性と耐汚染性を発現する。その原因は明らかではないが、フルオロアルキル基とシリコーンオイルによる相乗効果と思われる。

( 61 )

本発明の塗料組成物はレベリング性とハジキを防止するため表面調整剤を添加することが好ましい。表面調整剤としてはアクリルオリゴマー系、ポリシロキサン系などがあげられるが、ポリシロキサン系が好ましく用いられる。ポリシロキサン系表面調整剤としては粘度が50センチボイス未満であるか、反応性基を有しないポリシロキサンがあげられ、たとえばポリシロキサンポリエーテルコポリマー、アルキル変性ポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどを例示することができる。一般に塗膜形成樹脂との相溶性がよい25°Cにおける粘度が5~50センチボイスのものがよく使用される。市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製DC11PA、ST80PAや信越化学工業(株)製KP-321、KP-324などがある。添加量は0.001~5.0部である。添加量が0.001部よりも少ないとレベルリング性やハジキ防止の効果がなく、平滑な塗膜がえられにくい。また、5.0部より多いと逆にハジキが発生し易くなる。平滑な塗膜をえやすいという理由により、好ましくは0.005~1.0部、より好ましくは0.05~0.50部である。

本発明において、塗膜形成成分としては塗膜形成樹脂または塗膜形成樹脂と硬化剤とを含むものがあげられる。

前記塗膜形成樹脂としてはアクリル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、溶剤可溶型含フッ素系重合体、シリコー

( 62 )

ンポリエステル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂（アクリル樹脂を混合したものを含む）などがあげられる。これらは単独または組合わせて用いられる。好ましい塗膜形成樹脂は耐蝕性、耐溶剤性、密着性などの観点から、エボキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂あるいは、耐候性、耐溶剤性、透明性などの観点からポリフッ化ビニリデン樹脂（アクリル樹脂を混合したものを含む）、硬化反応性部位を有するアクリル樹脂、硬化反応性部位を有するポリエステル樹脂または溶剤可溶性の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体にイソシアネート系化合物またはアルキルエーテル系アミノ樹脂を硬化剤として配合したものやシリコーンポリエステル樹脂、アクリルシリコーン樹脂である。耐候性、耐蝕性、防汚性や撥水撥油性の持続性の観点から溶剤可溶性の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体にイソシアネート系化合物またはアルキルエーテル系アミノ樹脂を硬化剤として配合したものがさらに好ましい。また、必要に応じて溶剤可溶性の含フッ素共重合体と相溶しうるアクリル樹脂をブレンドすることもできる。

溶剤可溶性の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体はフルオロオレフィン単位と硬化反応性部位を有するビニル単量体単位とを含有する含フッ素共重合体である。フルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレンなどがあげられる。硬化反応性部位を有するビニル単量体としては、たとえば硬化反応性部位として水酸基、エポキシ基、シリル基、カルボキシル基、

( 63 )

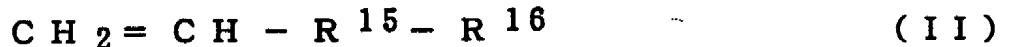
アミノ基などを有する単量体があげられる。

水酸基を有する単量体としては、たとえば式(I)：



(式中、R<sup>13</sup>は-OR<sup>14</sup>または-CH<sub>2</sub>OR<sup>14</sup>(ただし、R<sup>14</sup>は水酸基を有するアルキル基である)を表わす)で示されるヒドロキシアルキルビニルエーテルやヒドロキシアルキルアリルエーテルがあげられる。R<sup>14</sup>としては、たとえば炭素数1~8の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基に1~3個、好ましくは1個の水酸基が結合したものである。  
これらの一例としては、たとえば2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどがあげられる。その他、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報に記載されているエポキシ基含有ビニル単量体、あるいは特開昭61-141713号公報などに記載されているシリル基含有単量体があげられる。

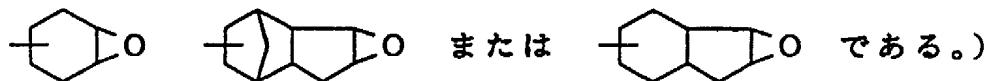
エポキシ基含有ビニル単量体としては、たとえば式(II)：



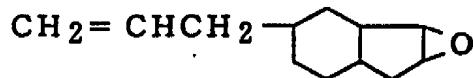
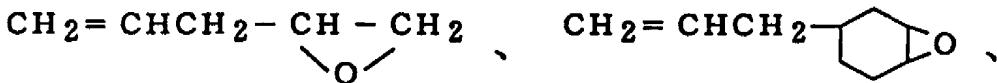
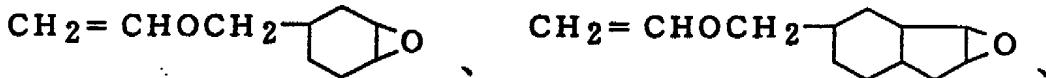
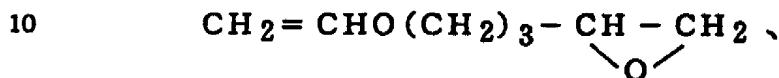
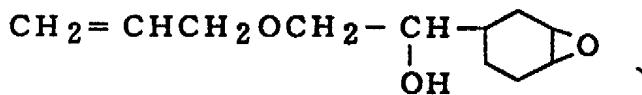
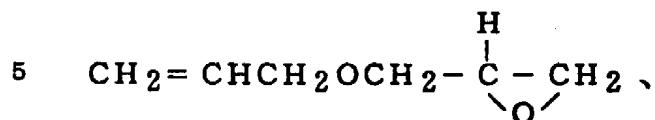
(式中、R<sup>15</sup>は-CH<sub>2</sub>OR<sup>17</sup>-、-CH<sub>2</sub>OR<sup>17</sup>CH-、-OR<sup>17</sup>-OHまたは-R<sup>17</sup>- (ただし、R<sup>17</sup>はアルキレン基)、

( 64 )

$R^{16}$  は  $-C(R^{18})-CH_2-$  (ただし、 $R^{18}$  は水素原子またはアルキル基)、



で示されるエポキシビニルまたはエポキシビニルエーテルがあげられる。これらの例としては



などがあげられる。

15 シリル基含有ビニル単量体の具体例としては、ビニル

( 65 )

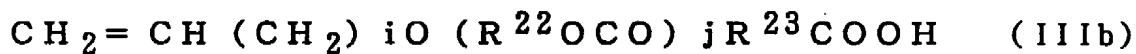
トリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、トリメトキシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシリルエチルビニルエーテル、メチルジメトキシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシリルプロピルビニルエーテル、トリエトキシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリイソプロペニルオキシシラン、ビニルメチルジイソプロペニルオキシシラン、トリイソプロペニルオキシシリルエチルビニルエーテル、トリイソプロペニルオキシシリルプロピルビニルエーテル、トリイソプロペニルオキシシリルブチルビニルエーテル、ビニルトリス(ジメチルイミノオキシ)シラン、ビニルトリス(メチルエチルイミノオキシ)シラン、ビニルメチルビス(ジメチルイミノオキシ)シラン、ビニルジメチル(ジメチルイミノオキシ)シラン、トリス(ジメチルイミノオキシ)シリルエチルビニルエーテル、メチルビス(ジメチルイミノオキシ)シリルエチルビニルエーテル、トリス(ジメチルイミノオキシ)シリルブチルビニルエーテル、トリス(ジメチルイミノオキシ)シリルブチルビニルエーテル、<sup>20</sup> タ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、タ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、タ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、タ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、タ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(ジメチルイミノオキシ)

( 66 )

シラン、アリルトリメトキシシランなどがあげられる。  
カルボキシル基含有单量体としては、たとえば式 (IIIa) :



(式中、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>およびR<sup>21</sup>は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、アルキル基、フェニル基、カルボキシル基またはエステル基であり、gは0または1である)、または式 (IIIb) :



(式中、R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>は同じまたは異なり、いずれも飽和または不飽和の直鎖または環状アルキル基、iは0または1、jは0または1である)で表わされるカルボキシル基含有ビニル单量体があげられる。具体例としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、桂皮酸、3-アリルオキシプロピオン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、無水マレイン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、フタル酸モノビニルエステル、ピロメリット酸モノビニルエステルなどがあげられる。

その他、共重合可能な他の单量体の1種または2種以上を共重合することもできる。共重合可能な单量体としてはビニルエステル類、ビニルエーテル類、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、オレフィン類などがあげられるが、それらのみに限定されるものではない。

イソシアネート系化合物としてはポリイソシアネート化合物およびブロックポリイソシアネート化合物があげ

( 67 )

られる。ポリイソシアネート化合物としては、たとえば、  
2,4-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシ  
アネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネー  
ト、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシ  
5 クロヘキシルジイソシアネート、エチレンジイソシアネー  
ト、プロピレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメ  
チレンジイソシアネート、ノーペンタン-1,4-ジイソ  
シアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサ  
メチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネー  
10 ト、イソホロンジイソシアネート、これらの三量体、こ  
れらのアダクト体やビュウレット体、これらの重合体で  
2個以上のイソシアネート基を有するものなどがあげられ  
る。また、ブロック化したポリイソシアネート化合物と  
しては前記のようなポリイソシアネート化合物をブロッ  
15 ク化剤でブロックしたものがあげられ、ブロック化剤と  
しては、たとえばフェノール系、アルコール系、メルカ  
プタン系、オキシム系、ラクタム系、イミン系などの化  
合物があげられるが、これらに限定されるものではない。  
硬化促進のため必要に応じて種々の触媒、たとえばジブ  
20 チル錫ジラウアレートなどの有機金属化合物や第3級アミ  
ン類を使用することができる。

アルキルエーテル化アミノ樹脂としては、たとえばメ  
チルエーテル化、ブチルエーテル化、イソブチルエーテ  
ル化、メチルブチル混合エーテル化などのアルキルエー  
25 ル化されたメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミ  
ン樹脂などがあげられる。硬化促進のため必要に応じて  
酸触媒（たとえばパラトルエンスルホン酸などの有機ス  
ルホン酸系触媒）を添加することができる。

( 68 )

硬化剤の配合割合は前記の硬化反応性部位を有するアクリル樹脂、硬化反応性部位を有するポリエスチル樹脂、ポリエーテル樹脂、または溶剤可溶性の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体中の硬化反応性基1当量に対し  
5 て0.1～5当量、好ましくは0.3～2当量、より好ましくは0.5～1.5当量である。なお、溶剤可溶型の硬化反応性部位を有する含フッ素共重合体として、パーカルオロアルキル基を含有するアクリレート共重合体を使用しうるが、前記したフルオロオレフィン単位を有する含フッ  
10 素共重合体と比較して耐候性、経済性の点において劣るため望ましくない。

塗膜形成樹脂が有機液体に溶解するばあいには、媒体としては有機溶剤が好ましく、たとえば、キシレンやトルエンなどの芳香族炭化水素類、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、エチルセロソルブなどのグリコールエーテル類、ミネラルスピリットやソルベッソ（エクソン化学株式会社製）に代表される石油系混合溶剤などの炭化水素類など、塗料に通常使用することができる溶剤を使用することができる。  
20 また、塗膜形成樹脂が水に溶解しているかまたは分散しているばあいには水溶性のアセトンやアルコール類を媒体に添加して使用することができる。

さらに非粘着性が要求されるばあいには溶剤に不溶なポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニル

( 69 )

エーテル共重合体（PFA）などのフッ素樹脂を添加することができる。

その他、顔料、充填剤、顔料分散剤、艶消し剤、粘度調節剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、水分吸收剤、消泡剤、増粘剤、可塑剤、タレ防止剤、沈降防止剤、色分かれ防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤などを適宜添加してもよい。

塗装方法としては従来の公知の塗装方法が採用できる。  
塗装には、ハケ、ローラー、ロールコーラー、エアースプレー、エアレススプレー、静電塗装機、浸漬塗装機、電着塗装機など従来公知の塗装器具を使用することができる。

本発明の塗料組成物は常法に従い、塗膜形成樹脂、顔料、溶剤を混合、分散したのち、硬化剤、シリコーンオイル、多フッ素化炭素鎖含有化合物、その他の添加物を攪拌混合することにより調製される。

本発明の塗料組成物は、鉄、アルミニウム、銅あるいはこれらの合金類などの金属に限らず、ガラス、セメント、コンクリートなどの無機材料、FRP、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンなどの樹脂類、木材、繊維などの種々の基材に適用可能である。また、必要に応じて基材に予備処理や表面処理を行なってもよく、適宜アンダーコートやプレコートを施したのちに本発明の組成物を塗装することができる。塗膜は塗装後、硬化剤の種類に応じて通常5～300°Cで30秒～1週間乾燥して硬化させる。塗膜の膜厚は特に制限されないが、通常1～200μm、好ましくは5～100μm、よ

( 70 )

り好みしくは 10 ~ 50 μ m 程度である。

かくしてえられる塗装物は撥水撥油性、防汚性に優れ、塗膜表面は潤滑性もあるので幅広い用途で使用可能である。すなわち、電気製品（電子レンジ、トースター、冷蔵庫、洗濯機、ヘアードライヤー、テレビ、ビデオ、アンプ、ラジオ、電気ポット、炊飯機、ラジオカセット、カセットデッキ、コンパクトディスクプレーヤー、ビデオカメラ、エアーコンディショナーの室内機、室外機、吹き出口およびダクト、空気清浄機、蛍光燈、反射板など）、家具、機械部品、装飾品、くし、めがねフレーム、天然繊維、合成繊維、事務機器（電話機、ファクシミリ、複写機（ロールを含む）、写真機、オーバーヘッドプロジェクター、実物投影機、時計、スライド映写機、机、本棚、ロッカー、書類棚、いす、ブックエンド、電子白板、はさみ、カッターナイフなど）、自動車（ホイール、ドアミラー、モール、ドアのノブ、ナンバープレート、ハンドル、インスツルメンタルパネルなど）、あるいは厨房器具類（レンジフード、流し台、調理台、包丁、まな板、水道の蛇口、ガスレンジ、換気扇など）の塗装用として、間仕切り、バスユニット、シャッター、ブラインド、カーテンレール、アコードィオンカーテン、壁、天井、床などの屋内塗装用として、外装用としては外壁、手摺り、門扉、シャッターなどの一般住宅外装、ビル外装など、窓業系サイジング材、発泡コンクリートパネル、コンクリートパネル、カーテンウォール、塩ビ鋼板やシートなどの建築用外装材、窓ガラス、その他に広い用途を有する。

つぎに実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではな

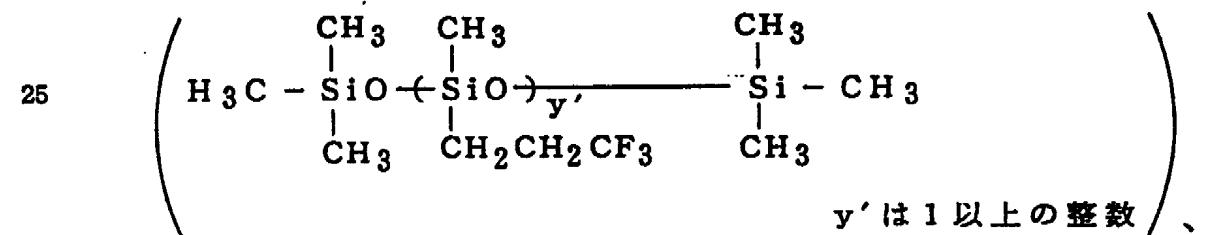
( 71 )

い。

### 実施例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 12

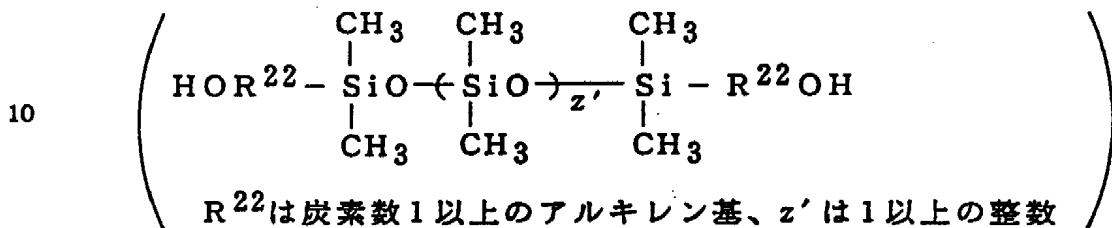
表 1、表 2 および表 3 に示す組成（単位は重量部、フッ素系撥水撥油剤と表面調整剤以外は固形分換算で表示した）に従い塗膜形成樹脂（以下、主剤というばあいもある）、顔料（R - 960）、酢酸ブチルをサンドミルにて充分に分散したのち、硬化剤その他の添加物を攪拌しながら加え、さらに充分に攪拌することにより塗料組成物を調製した。

表中、主剤として用いた（a）アクリディック A - 801 は大日本インキ化学工業（株）製のアクリル樹脂（水酸基含有アクリル樹脂）、（b）ゼップフル GK - 510 はダイキン工業（株）製の溶剤可溶型の含フッ素共重合体（水酸基含有含フッ素共重合体）、（j）アルマテックス P - 646 は三井東圧化学（株）製のポリエステル樹脂、（m）ベックライト 52 - 584 は大日本インキ化学工業（株）のシリコーンポリエステル樹脂であり、硬化剤として用いた（c）コロネット 2507 は日本ポリウレタン工業（株）製のヘキサメチレンジイソシアネート系のブロック体、（d）サイメル 303 は三井サイアナミッド（株）製のメラミン樹脂（完全アルキル型メチル化メラミン）であり、多フッ素化炭素鎖含有化合物として用いた（e）FS1265 は東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製のフルオロシリコーンオイル



( 72 )

(f) TG 664 はダイキン工業（株）製のフッ素系撥水撥油剤「テックスガード（商品名）」（固体分 16 重量%）（含フッ素アクリレート共重合体を含む溶液）、(k) ダイフルオイル # 20 はダイキン工業（株）製のフッ素系オイル（クロロトリフルオロエチレンの重合体。数平均分子量 1000）、(l) ユニダイン DS - 406 はダイキン工業（株）製のフッ素系ノニオン性界面活性剤であり、シリコーンオイルとして用いた (g) KF 6001 は信越化学工業（株）製の有機変性シリコーンオイル



であり、表面調整剤として用いた (h) KP - 324 は信越化学工業（株）製のシリコーン系表面調整剤（10 % トルエン溶液）であり、その他の成分として用いた (i) R - 960 はデュポン社製のルチル型酸化チタンである。

えられた塗料組成物をガルバニウム鋼板にバーコーターで塗装し、200 °C で 2 分間焼き付けすることにより膜厚が 20 μm の塗膜を形成して塗装物をえた。

なお、比較例 6 においては、アクリル系白エナメルを硬化乾燥させた塗膜の上に  $\text{CH}_2=\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{H}_{17}$  (17FFA) /  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$  (MMA) /  $\text{CH}_2\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $\alpha$ -FTMSi) (= 65 / 10 / 25 : 重量比) 三元共重合体を 10 重量% 含むメタキシレンヘキサフルオライド溶液（ジブチル錫ジラウレートを硬化促進剤として樹脂分に対して 0.1 重量% 含

(73)

有) をスプレー塗装した。その後、150°Cで30分間硬化乾燥させてクリア塗膜を形成した。

また、比較例7における塗料組成物は、特開平4-175386号公報の実施例を再現するためにつぎのようにしてえられた塗料組成物である。すなわち、A液として、市販の変性シリコン樹脂ワニス20部、ポリオール(日本ポリウレタン工業(株)製のデスマフェン800(ポリエステル樹脂))10部、ポリオール(日本ポリウレタン工業(株)製のデスマフェン1100(ポリエステル樹脂))10部、セルソルブアセテート10部、メチルセルソルブ10部、ブチルセルソルブ10部、メチルエチルケトン10部、フッ素樹脂(旭ガラス(株)製の撥水撥油剤、AG650)10部、シリコーンオイル(東レ・ダウコーニングシリコン(株)製SH-200(ジメチルシリコン))2部およびオクチル亜鉛0.5部を用い、B液として、イソシアナート(日本ポリウレタン工業(株)製のコトネットHL)28部、トルエン2部を用い、A液とB液は別々に攪拌混合して調製し塗装する直前にA液とB液を混合することにより塗料組成物を調製した。

実施例1~10、比較例1~5、7~12で形成された塗膜と比較例6で形成されたクリア塗膜の接触角と赤マジックインキ耐汚染性をつきの方法により調べた。

#### (1) 接触角

接触角は水またはn-ヘキサデカンを測定面に滴下し、協和界面科学(株)製接触角測定器CA-DT型を用いて25°Cで測定した。

#### (2) 赤マジックインキ耐汚染性

赤マジックインキ塗布直後の赤インキのハジキを目視

( 74 )

観察した。

評価結果： ○；はじく、 ×；はじかない

さらに24時間経過後エタノールで拭き取って目視判定  
した。

5 評価結果： ○；汚染跡なし、 △；痕跡わずか、  
×；汚染跡が完全に残る

[以下余白]

( 75 )

表 1

	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[主剤]										
アクリディックA-801 (a)	62	62								
ゼッフル GK-510 (b)			80	80	80	80	80	80		
アルマテックスP-646 (j)									75	
ベッコライト52-584 (m)										75
[硬化剤]										
コロネート 2507 (c)	38	38								
サイメル 303 (d)			20	20	20	20	20	20	25	25
[多フッ素化炭素鎖含有化合物]										
FS1265 (e)	0.05		0.05		1.00	2.00			0.50	0.50
TG664 (f)		0.31		0.31						
ダイフロイル#20 (k)							0.05			
ユニダインDS-406 (l)								0.05		
[シリコーンオイル]										
KF6001 (g)	0.05	0.05	0.05	0.05	1.00	2.00	0.05	0.05	0.50	0.50
[表面調整剤]										
KP-324 (h)			1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50		
[その他]										
ジブチル錫ラウレート	0.015	0.015								
p-トルエンスルホン酸			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	0.7
R-960 (チタン白) (i)	50	50	50	50	50	50	50	50	40	40
溶剤(酢酸ブチル他)	150	150	150	150	150	150	150	150	140	93
[塗膜性能]										
接触角 (°)										
対水	105	106	102	104	106	108	104	107	106	105
対n-ヘキサデカン	33	36	30	29	28	36	22	33	35	34
赤マジックインキ耐汚染性										
赤インキのハジキ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
拭きとり後の汚染跡	○	○	○	○	○	○~△	○~△	○~△	○	○

( 76 )

表 2

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
[主剤]							
アクリディックA-801 (a)	62	62	62	62	62	62	
ゼッフル GK-510 (b)							
[硬化剤]							
コロネット 2507 (c)	38	38	38	38	38	38	
サイメル 303 (d)							
[多フッ素化炭素鎖含有化合物]							
FS1265 (e)							
TG664 (f)			0.31		25.0		
[シリコーンオイル]							
KF6001 (g)				0.05	4.00		
[表面調整剤]							
KP-324 (h)		1.50					
[その他]							
ジブチル錫ジラウレート	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	
p-トルエンスルホン酸							
R-960 (チタン白) (i)	50	50	50	50	50	50	
溶剤 (酢酸ブチル他)	150	150	150	150	150	150	
[塗膜性能]							
接触角 (°)							
対水	77	97	90	103	ハジキが 発生し、 平滑な塗 膜がえら れず	110	ハジキが 発生し、 平滑な塗 膜がえら れず
対n-ヘキサデカン	ヌレ	18	18	36		60	
赤マジックインキ耐汚染性							
赤インキのハジキ	×	×	×	○		○	
拭きとり後の汚染跡	×	△	×	×		△	
備 考					上記塗料の 乾燥塗膜の 上に含フッ 素アクリル を塗装		

( 77 )

表 3

	比較例				
	8	9	10	11	12
[主剤]					
アクリディックA-801 (a)					
ゼッフル GK - 510 (b)	80	80	80	80	
ベッコライト 52-584 (m)					75
[硬化剤]					
コロネット 2507 (c)					
サイメル 303 (d)	20	20	20	20	25
[多フッ素化炭素鎖含有化合物]					
FS1265 (e)				5.00	
TG664 (f)		0.31			
[シリコーンオイル]					
KF6001 (g)			0.15	5.00	
[表面調整剤]					
KP - 324 (h)				1.50	
[その他]					
ジブチル錫ラウレート					
p-トルエンスルホン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	0.70
R - 960 (チタン白) (i)	50	50	50	50	40
溶剤 (酢酸ブチル他)	150	150	150	150	93
[塗膜性能]					
接触角 (°)					
対水	100	104	120	105	100
対n-ヘキサデカン	ヌレ	10	36	36	19
赤マジックインキ耐汚染性					
赤インキのハジキ	×	×	○	○	○
拭きとり後の汚染跡	○	○	△	×	△

実施例2と比較例4の塗膜表面の光電子分光分析(ESCA)を(株)島津製作所製ESCA-750型を使用して行なっ

( 78 )

た。結果を表 4 に示す。表 4 から明らかなように、フッ素系撥水撥油剤とシリコーンオイルの両方を添加したばあい（実施例 2）は、シリコーンオイル単独のばあい（比較例 4）よりも塗膜表面においてフッ素原子（F）のみならずケイ素原子（Si）も多く検出された。これらのフルオロアルキル基とシリコーンオイルによる相乗効果によつて良好な撥水撥油性と耐汚染性が達成されるものと考えられる。

表 4

	Si	F	N	O	C
実施例 2	14.3	2.63	5.06	32.5	100
比較例 4	11.3	1.60	4.86	28.7	100

分析値は C（炭素原子）を基準（100）とした値である。

#### 実施例 11～16 および比較例 13～22

表 5、表 6 および表 7 に示す組成（単位は重量部。フッ素系撥水撥油剤と表面調整剤以外は固形分換算で表示した。また、多フッ素化炭素鎖含有化合物として、後述する製造例 1～6 のものを用いた）に従い主剤、顔料（R-960）、酢酸ブチルをサンドミルにて充分に分散したのち、硬化剤その他の添加物を攪拌しながら加え、さらに充分に攪拌することにより塗料組成物を調製した。

なお、表中の記号は表 1～3 と同じ材料を示す。

この塗料組成物を用い、実施例 1 と同様にして塗装・焼付けし、塗装物をえた。このものの塗膜性能を実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 5～7 に示す。

( 79 )

表 5

	実 施 例					
	11	12	13	14	15	16
[主剤]						
アクリディックA-801 (a)					62	62
ゼッフル GK - 510 (b)	80	75	80	75		
アルマテックス P-646 (j)						
[硬化剤]						
コロネート 2507 (c)					38	38
サイメル 303 (d)	20	25	20	25		
[多フッ素化炭素鎖含有化合物]						
製造例 1	0.075					
製造例 2		0.70				
製造例 3			0.075			
製造例 4				0.70		
製造例 5					0.75	
製造例 6						0.75
[シリコーンオイル]						
KF6001 (g)	0.075	0.70	0.075	0.70	0.75	0.75
[表面調整剤]						
KP - 324 (h)			1.25			
[その他]						
ジブチル錫ラウレート					0.015	0.015
p-トルエンスルホン酸	1.0	0.7	1.0	0.7		
R - 960 (チタン白) (i)	50	40	50	40	50	50
溶剤 (酢酸ブチル他)	100	93	100	93	100	100
[塗膜性能]						
接触角 (°)						
対水	103	103	102	99	97	101
対n-ヘキサデカン	32	36	35	27	26	30
赤マジックインキ耐汚染性						
赤インキのハジキ	○	○	○	○	○	○
拭きとり後の汚染跡	○	○	○	○~△	○~△	○~△

( 80 )

表 6

	比較例					
	13	14	15	16	17	18
[主剤]						
アクリディックA-801 (a)						
ゼッフル GK - 510 (b)						
アルマテックス P-646 (j)	75	75	75	80	75	80
[硬化剤]						
コロネット 2507 (c)						
サイメル 303 (d)	25	25	25	20	25	20
[多フッ素化炭素鎖含有化合物]						
製造例1					0.075	
製造例2						0.70
製造例3						0.075
[シリコーンオイル]						
KF6001 (g)			0.70			
[表面調整剤]						
KP - 324 (h)		1.17				
[その他]						
ジブチル錫ラウレート						
p - トルエンスルホン酸	0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	1.0
R - 960 (チタン白) (i)	40	40	40	50	40	50
溶剤 (酢酸ブチル他)	93	93	93	100	93	100
[塗膜性能]						
接触角 (°)						
対水	77	90	97	101	95	90
対n - ヘキサデカン	ヌレ	18	27	17	19	15
赤マジックインキ耐汚染性						
赤インキのハジキ	×	×	○	×	×	×
拭きとり後の汚染跡	×	△	×	△	×	×

( 81 )

表 7

	比較例			
	19	20	21	22
[主剤]				
アクリディックA-801 (a)	62	62	62	
ゼッフル GK - 510 (b)				80
[硬化剤]				
コロネット 2507 (c)	38	38	38	
サイメル 303 (d)				20
[多フッ素化炭素鎖含有化合物]				
製造例 1				5.00
製造例 4	0.75			
製造例 5		0.75		
製造例 6			0.75	
[シリコーンオイル]				
KF6001 (g)				5.00
[表面調整剤]				
KP - 324 (h)				1.25
[その他]				
ジブチル錫ラウレート	0.015	0.015	0.015	
p-トルエンスルホン酸				1.0
R - 960 (チタン白) (i)	50	50	50	50
溶剤 (酢酸ブチル他)	100	100	100	100
[塗膜性能]				
接触角 (°)				
対水	99	97	90	106
対n-ヘキサデカン	18	17	15	35
赤マジックインキ耐汚染性				
赤インキのハジキ	×	×	×	○
拭きとり後の汚染跡	×	×	×	×

( 82 )

## 製造例 1

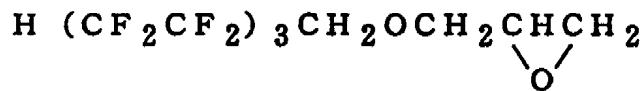
500 ml フラスコに平均分子量が 270 のイソステアリルアルコール 100 g、クロロホルム溶媒 100 ml および BF<sub>3</sub> エーテラート 0.5 ml を仕込み、60 °C に加熱還流しながら滴下ロートよりパーフルオロエポキシ化合物 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O の 194.6 g (0.37 mol) をゆっくりと滴下し、12 時間加熱攪拌した。反応後 10 % NaHCO<sub>3</sub> 溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して濾過し、濾液中の溶媒を減圧下に留去して 281 g の淡黄色油状物を得た。

## 製造例 2

四ツ口フラスコに平均分子量が 1055 のポリプロピレングリコール (200 g) を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 cc) に溶解し、BF<sub>3</sub>OEt (0.03 ml) を加え、加熱還流したイソパーフルオロオクチルプロポキシ (150 g) を滴下した。反応終了後 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> にて抽出し飽和 NaHCO<sub>3</sub> および純水にて洗浄した後有機層を分離し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にて乾燥、濾過し 50 °C にて減圧濃縮しオイル状化合物 (280 g) をえた。

## 製造例 3

20 四ツ口フラスコにエポキシ



(60 g)、平均分子量が 1055 のポリプロピレングリコール (163 g) を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 cc) に溶解し、加熱還流下、BF<sub>3</sub>OEt (0.3 ml) を滴下した。反応終了後 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> にて抽出し飽和 NaHCO<sub>3</sub> および純水にて洗浄した後有機層を分離し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にて乾燥、濾過し 50 °C にて減圧

( 83 )

濃縮しオイル状化合物 (120g) をえた。

#### 製造例 4

500ml オートクレーブにイソヘキサノール 73.1g、ジメチルスルホキシド 300ml および 85% KOH ベレット 5 10g を仕込み、60°C で攪拌しながらテトラフルオロエチレンを 5kg/cm<sup>2</sup> G の圧力にて吹き込んだ。20 時間攪拌の後、反応混合物を水に注いでクロロホルムで抽出し、5% HCl、5% NaHCO<sub>3</sub> で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、溶媒を減圧下に留去した。得量は 80. 10 8g (88% 収率) であった。

#### 製造例 5

500cc オートクレーブにトリメチロールエタン (30g)、NaOH (2.1g) および DMSO (200cc) を入れ窒素置換を行ない減圧にしたところへ、クロロトリフルオロエチレン (96g) を仕込んだ。クロロトリフルオロエチレンが消費されるごとにさらに導入し、反応温度が上昇するままに反応した。反応終了後 S-3 にて抽出し、水、1N の HCl 水溶液および NaCl 鮑和水溶液にて洗浄した。有機層を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にて乾燥、濾過した後 50°C にて減圧濃縮しオイル状化合物をえた (83g)。

#### 製造例 6

500ml の SUS316 製オートクレーブにポリグリセリン (OH 値 1045mg/g) 56.2g、ジメチルスルホキシド 300ml および KOH の 10.0g を仕込み、室温で攪拌しながら液相部にテトラフルオロエチレンを圧力 5kg/cm<sup>2</sup> G となるように仕込んだ。反応温度は発熱により 50°C まで上昇した。

2.5 時間攪拌ののち未反応のテトラフルオロエチレン

( 84 )

をページし、クロロホルムを 100 ml 加えた後、5 % HCl 水溶液および 10 % NaHCO<sub>3</sub> 溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して濾過し、濾液中の溶媒を減圧下に留去して 113.2 g の無色油状物を得た。

5

#### 産業上の利用分野

本発明の多フッ素化炭素鎖含有化合物およびシリコンオイルを添加した塗料組成物によれば、撥水撥油性と防汚性共に優れた塗装物がえられる。

( 85 )

## 請求の範囲

1. 塗膜形成成分 100 重量部あたり、塗膜改質剤として、  
0.01 ~ 3.0 重量部の多フッ素化炭素鎖含有化合物と  
0.01 ~ 3.0 重量部のシリコーンオイルとを含有して  
5 なる塗料組成物。
2. 塗膜形成成分としての塗膜形成樹脂がポリアミドイ  
ミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンスルフィ  
ド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、  
アルキド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、エポキシ  
樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルシ  
リコーン樹脂、シリコーンポリエステル樹脂、ポリフ  
ッ化ビニリデン樹脂（アクリル樹脂を混合したものに  
10 含む）、アクリル樹脂および／またはフルオロオレフィ  
ン単位を含有する溶剤可溶型の含フッ素単独または共  
重合体からなる請求の範囲第1項記載の塗料組成物。
3. 多フッ素化炭素鎖含有化合物がフッ素系界面活性剤、  
フッ素系オイル、パーカルオロアルキル基を有する重  
合体および／またはフルオロシリコーンオイルからな  
る請求の範囲第1項記載の塗料組成物。
4. 塗膜形成成分 100 重量部あたり 0.001 ~ 5.0 重量部  
20 の表面調整剤を含有する請求の範囲第1項記載の塗料組  
成物。
5. 前記多フッ素化炭素鎖含有化合物が、一般式：  

$$(R^{350})_d R^{36} \quad [V]$$

25 [式中、d は 1 または 2、  
 $R^{35}$  は、  
 部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 50

( 86 )

の直鎖のもしくは分岐のアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、また、構造中に1～3個のOH基を有していてもよい）または

5 部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数2～700のフルオロポリエーテル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、構造中に1～3個の不飽和結合を含んでいてもよく、また、側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい）、

10  $R^{36}$ は、dが1のとき、

炭素数1～30の直鎖のもしくは分岐のアルキル基もしくはアルケニル基（部分的にハロゲンで置換されていてもよい）または

15 炭素数2～500のポリエーテル基（部分的にハロゲンで置換されていてもよい）、

dが2のとき、

炭素数1～10の直鎖のもしくは分岐の二官能アルキル基もしくは二官能アルケニル基（部分的にハロゲンで置換されていてもよい）または

20 炭素数2～500の二官能ポリエーテル基（部分的にハロゲンで置換されていてもよい）を示す】

で表わされる分子中に酸素原子を含有するフッ素化炭化水素化合物である請求の範囲第1項記載の塗料組成物。

6. 前記多フッ素化炭素鎖含有化合物が、一般式：

25  $(R^{40}OCH_2)_n R^{42} (CH_2OR^{41})_m$  [VI]

[nは0または1～2の整数、mは1～4の整数、かつ、  
 $1 \leq n + m \leq 4$ 、

$R^{40}$ は、水素原子、

(87)

部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数1～50の直鎖のもしくは分岐のアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、また、構造中に1～3個のOH基を有していてもよい）または部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数2～700のフルオロポリエーテル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、構造中に1～3個の不飽和結合を含んでいてもよく、また、側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい）、

R<sup>41</sup>は、

部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数1～50の直鎖のもしくは分岐のアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基（部分的にハロゲンで置換されていてもよく、また、構造中に1～3個のOH基を有していてもよい）または

部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数2～700のフルオロポリエーテル基（部分的にハロゲンで置換されていてもよく、構造中に1～3個の不飽和結合を含んでいてもよく、また、側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい）、

R<sup>42</sup>は、

n + m = 4 のとき = C =、

n + m = 3 のとき R<sup>43</sup>C ≡、

25 n + m = 2 のとき (R<sup>43</sup>) (R<sup>44</sup>) C =、

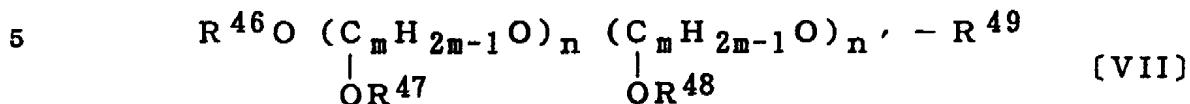
n + m = 1 (n = 0かつm = 1) のとき (R<sup>43</sup>) (R<sup>44</sup>) (R<sup>45</sup>) C -

(ただし、R<sup>43</sup>、R<sup>44</sup>およびR<sup>45</sup>は、ハロゲンで置換さ

( 88 )

れていてもよい炭素数1～5のアルキル基)を示す]で表わされる分子中に酸素原子を含有するフッ素化炭化水素化合物である請求の範囲第1項記載の塗料組成物。

7. 前記多フッ素化炭素鎖含有化合物が、一般式：



[式中、 $m$  は 2～5 の整数、 $n$  は 0 または 1～30 の整数、 $n'$  は 0 または 1～30 の整数、かつ、 $1 \leq n + n' \leq 30$ 、

R<sup>46</sup>およびR<sup>47</sup>は、

## 10 水素原子、

部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数1～50の直鎖のもしくは分岐のアルキル基、アルケニル基もしくはアルコキシアルキル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、また、構造中に1～3個のOH基を有していてもよい）または

部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数2~700のフルオロポリエーテル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、構造中に1~3個の不飽和結合を含んでいてもよく、また、側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい）、

### R<sup>48</sup>およびR<sup>49</sup>は、

部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数1～50の直鎖のもしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、また、構造中に1～3個のOH基を有していてもよい）または

( 89 )

部分的にもしくは完全にフッ素化された炭素数2～700のフルオロポリエーテル基（部分的にフッ素以外のハロゲンで置換されていてもよく、構造中に1～3個の不飽和結合を含んでいてもよく、また、側鎖にエーテル結合を含んでいてもよい）を示す】

で表わされる分子中に酸素原子を含有するフッ素化炭化水素化合物である請求の範囲第1項記載の塗料組成物。

8. 請求の範囲第1項記載の塗料組成物を塗装した塗装物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02234

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C09D5/00, C08G65/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, B2, 57-14986 (Toyoda Gosei Co., Ltd.), March 27, 1982 (27. 03. 82), Claim, lines 16 to 24, column 4, lines 27 to 32, column 5 (Family: none)	1-4, 8
Y		5-7
X	JP, A, 1-197533 (Kinugawa Gomu Kogyo K.K.), August 9, 1989 (09. 08. 89), Claim, 5th line from the bottom, lower left column to line 2, lower right column, page 1, & GB, A, 8902306 & US, A, 4945123	1-4, 8
Y		5-7
Y	JP, A, 1-289896 (Central Glass Co., Ltd.), November 21, 1989 (21. 11. 89), Claim 1, 6th line from the bottom to line 2, lower left column, page 1 (Family: none)	1-8
Y	JP, A, 62-275174 (Asahi Glass Co., Ltd.), November 30, 1987 (30. 11. 87), Claim, lines 4 to 10, lower right column, page 1 (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search January 23, 1995 (23. 01. 95)	Date of mailing of the international search report February 14, 1995 (14. 02. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02234

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 57-49676 (Daikin Industries, Ltd.), March 23, 1982 (23. 03. 82), Claim (Family: none)	1-8
Y	JP, A, 61-254675 (Daikin Industries, Ltd.), November 12, 1986 (12. 11. 86), Claim 1, line 8, upper right column to line 7, lower right column, page 6 (Family: none)	1-8
Y	JP, A, 2-169067 (Natoko Paint K.K.), June 29, 1990 (29. 06. 90), 3rd line from the bottom, lower left column to line 3, lower right column, page 1 (Family: none)	1-8
Y	JP, A, 4-145041 (Neos K.K.), May 19, 1992 (19. 05. 92), Claim (Family: none)	7
Y	JP, A, 60-137974 (Nippon Paint Co., Ltd.), July 22, 1985 (22. 07. 85), Claim 1 (Family: none)	1-8
Y	JP, A, 62-252477 (Chugoku Toryo K.K.), November 4, 1987 (04. 11. 87), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-8
Y	JP, B2, 5-38028 (Nitto Chemical Co., Ltd.), September 27, 1985 (27. 09. 85), Claim, lines 8 to 18, column 1, lines 12 to 20, column 3 (Family: none)	1-8

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/02234

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C6° C09D5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C6° C09D5/00, C08G65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, B2, 57-14986 (豊田合成株式会社), 27. 3月. 1982 (27. 03. 82), 特許請求の範囲, 第4欄第16-24行, 第5欄第27- 32行 (ファミリーなし)	1-4, 8 5-7
X Y	JP, A, 1-197533 (鬼怒川ゴム工業株式会社), 9. 8月. 1989 (09. 08. 89), 特許請求の範囲, 第1頁左下欄下から第5行-第1頁右下欄 第2行, & GB, A, 8902306 & US, A, 4945123	1-4, 8 5-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に根拠を提起する文献又は他の文献の発行日  
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
 の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために  
 引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
 性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
 献との、当事者にとって自明である組合せによって進歩性  
 がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 95

国際調査報告の発送日

14.02.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

石井 あき子

4 J 6 9 0 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C(続き)、関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-289896 (セントラル硝子株式会社), 21. 11月. 1989 (21. 11. 89), 特許請求の範囲第1項, 第1頁左下欄下から第6行—第2行(ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 62-275174 (旭硝子株式会社), 30. 11月. 1987 (30. 11. 87), 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第4—10行 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 57-49676 (ダイキン工業株式会社), 23. 3月. 1982 (23. 03. 82), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 61-254675 (ダイキン工業株式会社), 12. 11月. 1986 (12. 11. 86), 特許請求の範囲第1項, 第6頁右上欄第8行一同右下欄第7行(ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 2-169067 (ナトコペイント株式会社), 29. 6月. 1990 (29. 06. 90), 第1頁左下欄下から第3行一同右下欄第3行 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 4-145041 (株式会社 ネオス), 19. 5月. 1992 (19. 05. 92), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	7
Y	JP, A, 60-137974 (日本ペイント株式会社), 22. 7月. 1985 (22. 07. 85), 特許請求の範囲第1項(ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 62-252477 (中国塗料株式会社), 4. 11月. 1987 (04. 11. 87), 特許請求の範囲第1—3項(ファミリーなし)	1-8
Y	JP, B2, 5-38028 (日東化学株式会社), 27. 9月. 1985 (27. 09. 85), 特許請求の範囲, 第1欄第8—18行, 第3欄第12—20行(ファミリーなし)	1-8

(57) 要約

塗膜形成成分100重量部あたり、塗膜改質剤として、0.01～3.0重量部の多フッ素化炭素鎖含有化合物と0.01～3.0重量部のシリコーンオイルを含有してなる塗料組成物で、撥水撥油性と防汚性と共に優れた塗膜を形成しうる塗料組成物および撥水撥油性と防汚性に優れている塗装物を提供できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SDE	スー・ターン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SEG	スウエーデン
BB	ベルベト	FR	フランス	LUV	ルクセンブルグ	SSG	シンガポール
BG	ベルギー	GA	ガボン	MC	マヨコ	SSK	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GAB	ギリス	MD	モルドバ	SSN	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MG	マダガスカル	SSN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	ML	マリ	TD	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	TG	チヤード
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TJ	トージキスタン
CA	カナダ	IEST	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	ISL	イスラム	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴー	ITP	イタリー	NE	ニジエール	UAG	ウクライナ
CH	イス	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KGS	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CM	カムルーン	KGP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴィエトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

(1)

## 明細書

塗料組成物および塗装物技術分野

本発明は撥水撥油性と防汚性に優れた塗料組成物および塗装物に関する。

背景技術

家電、事務機器、自動車、建材製品などにおいて表面の汚れを防ぐため撥水撥油性、防汚性、非粘着性をもつ塗膜が必要とされることがある。これらの表面特性を塗膜に付与するために、パーフルオロアルキル基を有する重合体を塗料に適用することが行なわれている。たとえば、パーフルオロアルキル基を有する重合体を汎用塗料に混合したり（特開昭58-96659号公報）、パーフルオロアルキル基を有する重合体を主成分として塗料とする方法（特公平1-32872号公報）が報告されているが、防汚性が充分ではない。

特開平4-175386号公報にはウレタン樹脂系成分シリコーン樹脂系成分を含む塗膜形成樹脂にフルオロアクリル樹脂を含む撥水撥油剤を添加した撥水撥油性塗料組成物の開示がある。しかし、防汚性に関してはまったく記載がない。また、該発明の塗料組成物は撥水撥油剤の添加量が多いため塗装時にいわゆるハジキが発生し易く、平滑な塗膜がえられにくいという欠点を有する。通常、パーフルオロアルキル基を有する重合体を主成分とする撥水撥油剤を塗料に混合すると、撥水撥油剤と塗料